

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Чан Конг Кхань

**НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕЛЕНИДА
ЦИНКА**

05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н., профессор
Аветисов И.Х.

Москва – 2016 год

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Zn-Se И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕЛЕНИДА ЦИНКА (обзор литературы)	12
1.1 Р-Т-х диаграмма системы Zn-Se	12
1.2 Нестехиометрия селенида цинка	14
1.3 Основные физико-химические свойства селенида цинка.....	17
1.4 Методы получения монокристаллического селенида цинка.....	19
1.4.1 Выращивание кристаллов ZnSe из расплава.....	19
1.4.2 Выращивание кристаллов ZnSe из паровой фазы	25
1.5 Люминесцентные свойства номинально чистого и легированного кристаллического селенида цинка	31
1.6 Выводы из обзора литературы.....	38
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	40
2.1 Характеристика исходных веществ и материалов.....	40
2.2 Методика проведения синтеза нестехиометрических препаратов <i>s</i> -ZnSe	46
2.3 Методика «извлечения» избыточного компонента из нестехиометрических препаратов на основе <i>s</i> -ZnSe	50
2.4 Методы определения примесей и количественного определения состава конденсата	54
2.4.1 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	54
2.4.2 Вторичная ионная масс-спектрометрия	56
2.5 Измерения спектров фотолюминесценции.....	57
2.6 Измерения спектров пропускания в видимой области	58
2.7 Анализ морфологии и состава поверхности методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с рентгенофлуоресцентной спектроскопии	59
2.8 Методика измерения эффекта Холла и вольт – амперных характеристик образцов.....	60
3. ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕЛЕНИДА ЦИНКА	61
3.1 Нестехиометрия селенида цинка	61
3.2 Исследование кристаллов ZnSe, выращенных в организациях	

Российской Федерации	68
3.2.1 Объекты исследования	68
3.2.2 Анализ примесного состава и нестехиометрии кристаллических препаратов ZnSe	70
3.2.3 Фотолюминесценция кристаллических препаратов ZnSe	76
4. ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ СЕЛЕНИДА ЦИНКА	80
4.1 Формирование наноразмерных пленок на основе нестехиометрического селенида цинка	80
4.2 Нестехиометрия тонких пленок селенида цинка	83
5. ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	90
6. ИТОГИ РАБОТЫ	96
7. ЛИТЕРАТУРА	98
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	110
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	111
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	114
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	117

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время при создании современных устройств фотоники и электроники на базе неорганических кристаллических материалов все большее внимание уделяется контролю за примесно-дефектным состоянием материалов на уровне единичных атомов и их ассоциатов. Наличие в кристаллических твердых веществах собственных точечных дефектов (СТД) обуславливается термической разупорядоченностью при температурах отличных от 0 К [1]. Когда речь идет о сложных полупроводниковых соединениях, состоящих из двух и более элементов, атомарные дефекты и кластеры на их основе (дефектов нестехиометрии) образуются из-за различий коэффициентов распределения каждого из компонентов в сосуществующих при синтезе кристалла фазах [2].

Современные аналитические методы позволяют детектировать примеси в концентрациях на уровне 10^{-10} - 10^{-12} г/г [3]. Для некоторых приложений в области наноэлектроники именно такие уровни концентраций являются критическими. И уже имеется целый ряд материалов, для которых достигнут уровень чистоты 7N в промышленных масштабах [4, 5 с. 255-268].

При этом в кристаллических материалах на базе химических соединений типичные концентрации СТД на уровне 10^{-5} - 10^{-7} г/г могут существенным образом влиять на электрофизические, оптические, люминесцентные и другие структурно-чувствительные свойства материалов фотоники и электроники [3]. И если для анализа примесных элементов имеется целый ряд высокочувствительных методов (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и плазмой тлеющего разряда, вторично-ионная масс-спектрометрия), то для контроля концентрации СТД в высокочистых кристаллических материалах в настоящее время не существует общепринятых рутинных методов анализа. Как правило, речь идет о специализированных методиках, позволяющих измерять концентрацию СТД в каком-то одном

классе химических соединений. Однако трудности в разработке технологий особо чистых веществ с контролируемым примесно-дефектным состоянием объясняются не только аналитическими проблемами. Необходимо наличие фундаментальных данных о фазовых диаграммах химических соединений, полученных на препаратах с примесной чистотой не хуже 6N.

Исследования селенида цинка продолжают уже более 50 лет. Селенид цинка используется для создания рентгеновских детекторов [6], прозрачных окон для мощных лазеров ИК диапазона [7]. При легировании d-элементами монокристаллы селенида цинка демонстрируют перспективные лазерные характеристики в ближнем и среднем ИК диапазонах [8]. Однако, несмотря на столь длительные исследования данного соединения, единое мнение о взаимосвязи между типом, концентрацией СТД и термодинамическими параметрами синтеза кристаллического селенида цинка к настоящему моменту не сложилось. Так, например, данные о положении границы области гомогенности ZnSe со стороны избытка селена отсутствуют, со стороны избытка цинка данные, приводимые разными авторами, могут отличаться на два порядка [9].

Одной из причин таких разногласий может быть различная примесная чистота исследуемых материалов. За последние 20-30 лет ситуация в этом направлении существенно изменилась в лучшую сторону: расширились возможности количественного определения сверхнизких концентраций примесных элементов, что позволило разрабатывать технологии материалов с пониженным содержанием примесей. Именно поэтому необходимы новые исследования нестехиометрии селенида цинка с использованием высокочистых препаратов, которые позволят разрешить сложившиеся разногласия. И подобные исследования необходимо продолжать до тех пор, пока дальнейшее снижение концентраций примесей не будет приводить к изменению термодинамически равновесных концентраций СТД.

На кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделее-

ева на протяжении последних 40 лет ведутся исследования по нестехиометрии полупроводниковых соединений, включая оксиды щелочно-земельных металлов, соединения $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$. К моменту постановки настоящей работы был разработан ряд уникальных методик определения концентраций сверхстехиометрических компонентов в вышеописанных бинарных кристаллических соединениях.

В связи с этим обстоятельством актуальность исследований в области примесно-дефектного состояния материалов на основе высокочистого кристаллического селенида цинка, составляющих основную часть диссертационной работы, не вызывает сомнений и подтверждается тем, что работа выполнялась при поддержке грантом РНФ 15-13-10028 «Изучение фундаментальных закономерностей формирования лазерных сред и люминофоров среднего ИК-диапазона на основе халькогенидов цинка, легированных d-элементами».

Целью диссертационной работы явилось решение актуальной проблемы контроля примесно-дефектного состояния кристаллов и тонких пленок высокочистого селенида цинка со структурой сфалерита (*s*-ZnSe) для полупроводниковых и оптических структур.

Для достижения указанной цели были решены следующие задачи:

– Разработана методика определения концентрации сверхстехиометрического селена в нестехиометрических кристаллических препаратах селенида цинка.

– Установлена взаимосвязь между условиями синтеза, примесно-дефектным состоянием и люминесцентными свойствами высокочистого кристаллического селенида цинка.

– Выполнен сравнительный анализ примесной чистоты и нестехиометрии моно- и поликристаллического ZnSe, синтезированного из расплава и паровой фазы в организациях Российской Федерации (ИХВВ РАН им.

Г.Г.Девярых, НИИ «Материаловедения»), и установлены закономерности образования дефектов нестехиометрии в зависимости от способа получения селенида цинка.

– Экспериментально изучена возможность получения однофазных пленок нелегированного селенида цинка с контролируемой нестехиометрией толщиной 90-230 нм на неподогреваемую стеклянную подложку методом вакуумного термического испарения.

Объекты и методики исследований. Объектами исследования были кристаллы и наноразмерные пленки высокочистого селенида цинка, состав и свойства которых исследовали современными методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (NexION 300D, Perkin Elmer), вторично-ионной масс-спектрометрии (MiniSIMS, MillBROOK Ltd.), сканирующей электронной микроскопии (VEGA-3 LMU, Tescan Orsay Holding), рентгено-флуоресцентного зондового анализа (INCA ENERGY 3D MAX, Oxford Instruments), спектрофотометрии (Unico-2800, Unico Corp.) и спектрофлуориметрии (Fluorolog FL3-22, Horiba Jobin Yvon).

Научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе:

– Впервые прямым физико-химическим методом изучена растворимость селена в нестехиометрическом селениде цинка со структурой сфалерита в условиях $S_{s-ZnSe}L_{(Se)}V$ и $S_{s-ZnSe}V$ равновесий.

– Предложен механизм дефектообразования в номинально чистых и легированных кристаллах $s-ZnSe$, согласно которому при растворении Se в $s-ZnSe$ образуются преимущественно электрически неактивные ассоциаты вакансий в подрешетке цинка. При этом степень ассоциации вакансий растет с повышением температуры и увеличением парциального давления пара селена. Данный механизм может быть применим для описания процес-

сов дефектообразования при растворении халькогена в халькогенидах кадмия и цинка.

– Экспериментально установлено, что широкая полоса фотолюминесценции 590-610 нм (2,10-2,00 эВ) связана с наличием вакансионных дефектов в подрешетке цинка, которые могут формироваться, как за счет растворения сверхстехиометрического селена, так и примеси хлора.

– Экспериментально показано, что методом вакуумного термического испарения возможно осаждение однофазных пленок высокочистого селенида цинка толщиной 90-230 нм на неподогреваемую стеклянную подложку, с прозрачностью свыше 80 % в видимом диапазоне спектра, пригодные для создания *p-n* перехода за счет регулирования отклонения от стехиометрии.

Практическая значимость работы.

– Разработана методика определения концентрации сверхстехиометрического селена в нестехиометрических кристаллических препаратах селенида цинка со структурой сфалерита с нижним пределом определяемой концентрации 10^{-7} моль избыточного Se/моль ZnSe.

– Получены данные справочного характера о растворимости селена в нестехиометрическом селениде цинка со структурой сфалерита.

– Выполнен сравнительный анализ примесной чистоты и нестехиометрии моно- и поликристаллического ZnSe, синтезированного из расплава и паровой фазы в организациях Российской Федерации (ИХВВ РАН им. Г.Г.Девярых, НИИ «Материаловедения»), и установлены закономерности образования дефектов нестехиометрии в зависимости от способа получения селенида цинка.

Надежность и достоверность результатов исследования основана на статистической значимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов химического и структурного анализа, таких как порошковая рентгеновская

дифрактометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, вторично-ионная масс-спектрометрия, рентгено-флюоресцентный зондовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, спектрофотолуминесцентный анализ, подтвержденных результатами теоретических расчетов.

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение 4 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследований, в проведении экспериментов, и анализов, в обсуждении и обработке результатов и формулировании основных выводов. Анализ и обобщение результатов по получению кристаллов и тонких пленок селенида цинка, их примесному анализу методами МС-ИСП, ВИМС, сканирующей электронной микроскопии и рентгено-флюоресцентному зондовому анализу¹, фотолуминесцентным характеристикам образцов выполнены в соавторстве.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на:

17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCG-17) (11-16 August 2013, Warsaw, Poland), 12-ой Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (1-4 октября 2013 г. Саранск), 2-ом Симпозиуме 7-ой школы молодых ученых. «Новые высококачественные материалы» (29-30 октября 2013 г., Нижний Новгород), IX Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии МКХТ-2013 (29 октября-1 ноября 2013 г., Москва), 13-ой Международной

¹ Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Центр коллективного пользования научным оборудованием им. Д. И. Менделеева»

научной конференции-школе «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (7-10 октября 2014 г. Саранск), E-MRS 2015 Spring Meeting, Symposium K: Transport and photonics in group IV-based nanodevices (11 – 15 May 2015 Lille, France), XV конференции и VIII школе молодых ученых «Высокоочищенные вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (26-29 мая 2015 г., Нижний Новгород), 5th European Conference on Crystal Growth, ECCG5 (9-11 September 2015, Area della Ricerca CNR, Bologna, Italy), XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2015» (24 - 27 ноября 2015 г. Москва).

Автор выражает благодарность за поддержку и помощь в работе над диссертацией своему научному руководителю профессору, д.х.н. Аветисову Игорю Христофоровичу. Особую признательность автор выражает старшему научному сотруднику кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им Д.И. Менделеева, к.х.н. Можевитиной Е.Н., а также своим коллегам Хомякову А.В., Сайфутярову Р.Р., Зыковой М.П., Аветисову Р.И., Аккузину А.А. за обсуждение результатов и помощь в технических вопросах.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

В соответствии с формулой специальности (фс.) **05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»**, охватывающей проблемы создания новых и совершенствования существующих технологий для изготовления и производства материалов электронной техники: полупроводников, диэлектриков, включающая проблемы и задачи, связанные с разработкой научных основ, физико-технологических и физико-химических принципов создания указанных материалов, научные и технические исследования и разработки в области технологии, моделирования, измерения характеристик указанных материалов и технологических сред, в диссертационной работе:

- разработана методика определения отклонений от стехиометрическо-

го состава в кристаллических и тонкопленочных препаратах селенида цинка (оис. п. 5);

- разработана методика получения однофазных пленок нелегированного селенида цинка с контролируемой нестехиометрией толщиной от 90 до 230 нм пригодных для создания прозрачных транзисторных структур (оис. п. 1.4);
- экспериментально установлены закономерности дефектообразования при растворении сверхстехиометрического селена в кристаллах селенида цинка со структурой сфалерита и показана взаимосвязь между концентрациями собственных и примесных точечных дефектов и спектрами фотолюминесценции кристаллов селенида цинка, выращенных различными методами (оис. п. 1).

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Общий объем диссертации – 117 страниц, включая 49 рисунков, 19 таблиц и библиографию, содержащую 122 наименования.

Основное содержание работы опубликовано:

По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 3 работы в ведущих рецензируемых международных журналах и 9 докладов на конференциях.

1. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Zn-Se И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕЛЕНИДА ЦИНКА (обзор литературы)

1.1 P-T-x диаграмма системы Zn-Se

Система Zn-Se характеризуется наличием одного химического соединения состава ZnSe, плавящегося конгруэнтно при температуре 1799 К [10] (Рис. 1.1) и сублимирующегося конгруэнтно (Рис. 1.2). Со стороны расплавов, обогащенных цинком, наблюдается монотектическое равновесие при 1633 К. Расплав остается двухфазным вплоть до температуры ~1710 К. Эвтекческие равновесия со стороны обоих чистых компонентов являются вырожденными.

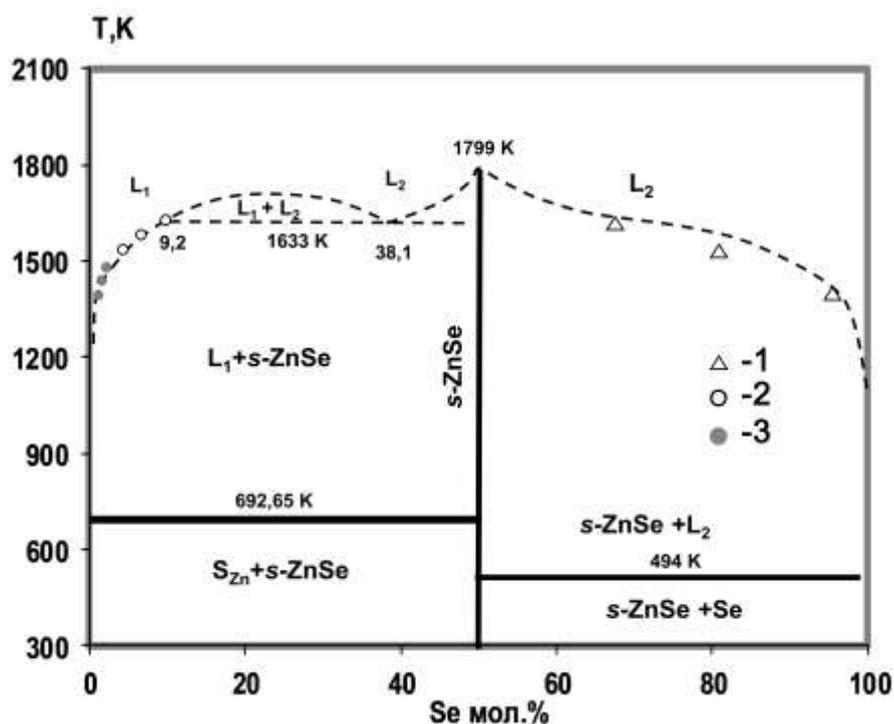


Рис. 1.1. T-x проекция системы Zn-Se (без линии пара) по данным 1 – [11], 2 – [12], 3 – [13].

При максимальной температуре плавления давление пара цинка составляет 2 атм, а давление пара молекул Se₂ – 0,23 атм.

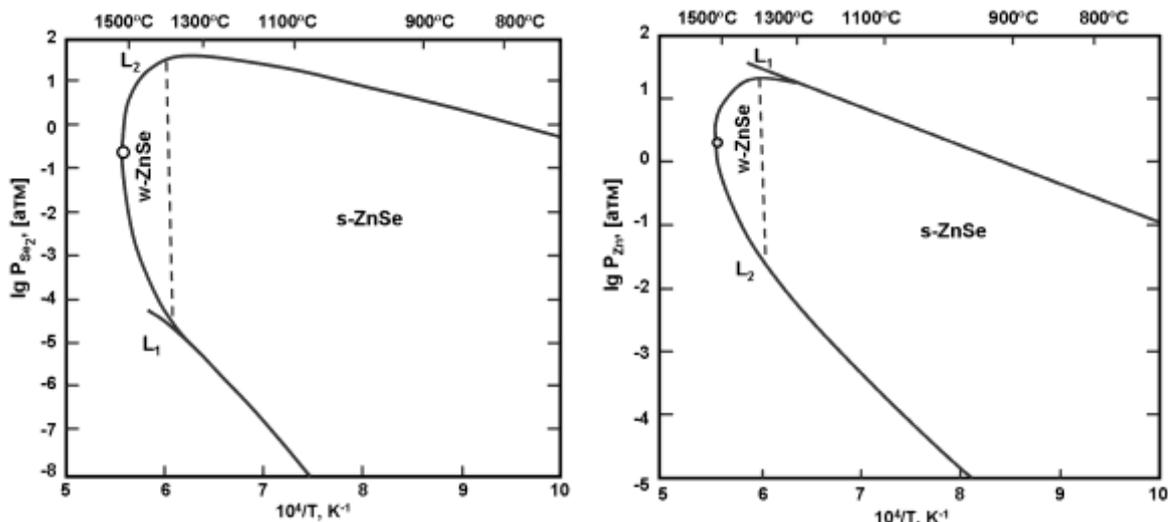


Рис. 1.2. P-T проекция системы Zn-Se [14, 15, 16, 17].

При нормальных статических давлениях ($0-10^6$ Па) селенид цинка существует в виде двух полиморфных модификаций: кубической со структурой сфалерита ($F\bar{4}3m$) и гексагональной со структурой вюрцита ($P6_3mc$) [18,19,20,21] (Рис. 1.3). В дальнейшем для краткости будем обозначать их *s-ZnSe* и *w-ZnSe*, соответственно.

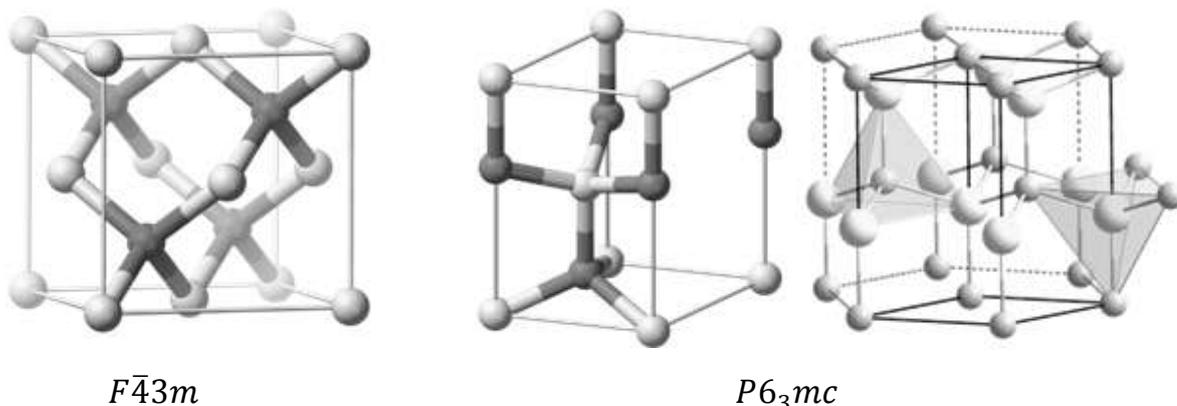
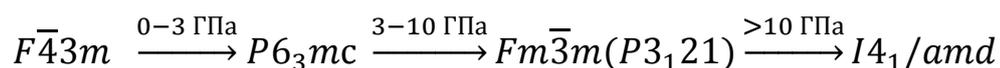


Рис. 1.3. Схема пространственной ячейки структуры сфалерита (слева) и вюрцита (справа).

Кроме *s-ZnSe* и *w-ZnSe* модификаций для рассматриваемого бинарного соединения известны также полиморфные модификации, существующие при высоких давлениях [18]. Общая схема структурных полиморфных переходов для фаз на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ может быть выражена последовательностью [22]:



Область существования фаз, начиная со структуры типа NaCl ($Fm\bar{3}m$), по давлению начинается с 11,8 ГПа для ZnSe [23]. Однако серьезного практического применения фазы высокого давления на основе селенида цинка к настоящему времени не нашли.

Исследования линий солидуса и сольвуса на T-x проекции в основном было сконцентрировано на установление границ областей гомогенности химического соединения. Все полученные данные по методам исследований можно разделить на прямые и косвенные. В случае прямых методов равновесные концентрации солидуса и сольвуса определяли прямым физико-химическим методом [24], расчетом состава из данных о давлениях ненасыщенных паров [25, 26]. При определении границ области гомогенности косвенными методами использовали результаты электрофизических измерений [27]: измеряли концентрацию свободных носителей заряда и, задаваясь определенной моделью дефектообразования, осуществляли пересчет этих данных в концентрации нестехиометрических компонентов.

1.2 Нестехиометрия селенида цинка

Номинально чистые кристаллы *w*-ZnSe (2H) [28] и *s*-ZnSe (3C) [29] (6N) были получены как *n*- так и *p*-типа проводимости, в зависимости от синтеза в условиях избытка цинка или селена, соответственно. Это указывает на двухсторонний характер области гомогенности селенида цинка.

Фрагмент T-x проекции системы Zn-Se с учетом полиморфного перехода 3C→2H в нестехиометрическом селениде цинка был построен по результатам ДТА исследований [30]. По мнению авторов, полиморфный переход протекает по эвтектическому механизму $S_1 \rightarrow L + S_2$ со стороны избытка обоих компонентов (Рис. 1.4). Температура экстремума азеотропно-го типа составляет 1684 К (1411°C), при том, что температура перехода со

стороны избытка селена несколько выше, чем со стороны избытка цинка. Составы нестехиометрических фаз $w\text{-ZnSe}$ и $s\text{-ZnSe}$, в районе перехода не определены. По данным [30] переход $3C \rightarrow 2H$ является эндотермическим и характеризуется величиной $\Delta H_{s\text{-ZnSe} \rightarrow w\text{-ZnSe}} = 960$ Дж/моль. При этом авторы [30] указали, что с равной вероятностью переход может иметь как максимум, так и минимум азеотропного типа, что не противоречило их экспериментальным данным.

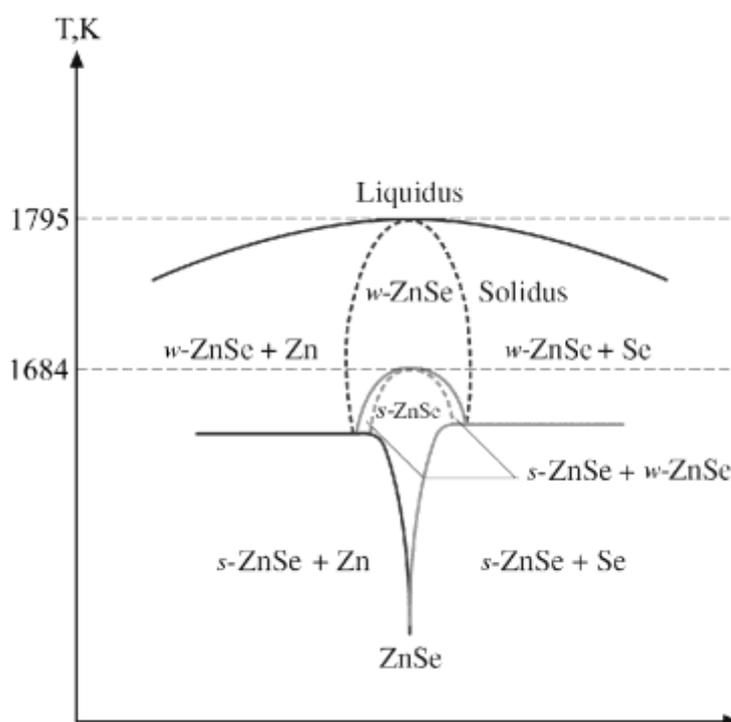


Рис. 1.4. Фрагмент Т-х диаграммы системы Zn-Se по данным [30].

Нестехиометрия $s\text{-ZnSe}$ исследовалась методами высокотемпературной тензиметрии [31], спектроскопии полого катода [32, 33], оптической тензиметрии [34], "замороженных равновесий" с последующим определением концентрации избыточного компонента методом «извлечения» [9, 35]. Как видно (Рис. 1.5) данные [31] и [9, 35] согласуются между собой, несмотря на оценочный характер полученных в [31] величин, так как концентрация примесей в препаратах после проведения процесса была выше 10^{-2} мас.% (с учетом $\text{Si} > 3 \times 10^{-2}$ мас.%). Из-за низкой чистоты препаратов

(99,9 мас.%) и результаты исследований [32, 33] носят полуколичественный характер.

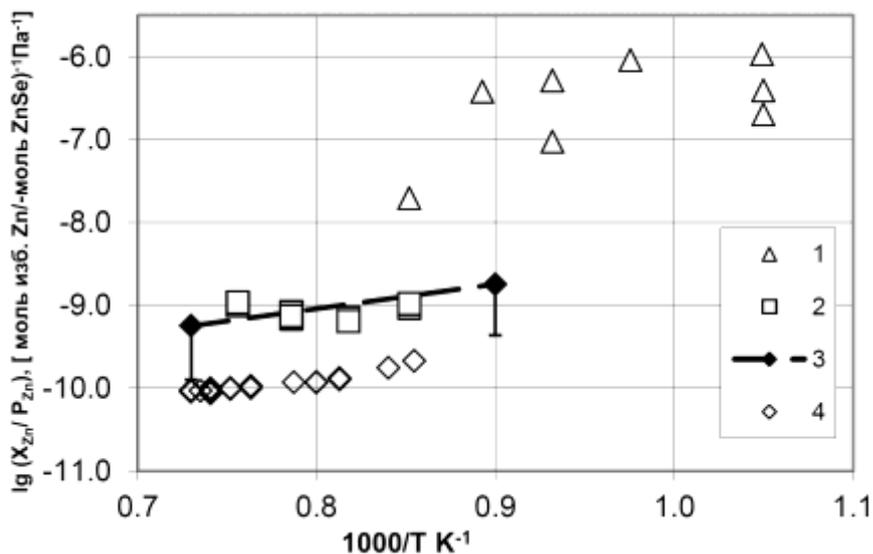


Рис. 1.5. Зависимость растворимости Zn в ZnSe по данным 1-[34], 2- [35], 3- [31], 4- [32].

Анализ нестехиометрии особо чистых препаратов селенида цинка (7N), полученных методом химического разложения пара (CVD) [34] показал, что определяемые концентрации избыточного цинка оказались на 1-1,5 порядка выше, чем в других исследованиях. Возможно, это различие связано со способом синтеза анализируемых препаратов, когда происходит захват микрокапель цинка при формировании поликристалла. Полученная в [34] зависимость $X_{Zn}^{раств} = f(P_{Zn}, T)$ свидетельствует о хорошей воспроизводимости технологии CVD препаратов *s*-ZnSe и ее энтальпийная составляющая в пределах погрешности согласуется с результатами [31, 9, 35].

По результатам исследований [31, 9, 35], проводимых в течение 20 лет с использованием различных по чистоте препаратов (от 5N до 7N), было получено следующее уравнение, описывающее растворимость Zn в *s*-ZnSe в диапазоне температур 1023÷1323 К и давлений пара цинка $3,6 \times 10^2 \div 4,2 \times 10^5$ Па (Рис. 1.6):

$$X_{Zn}^{изб.} [\text{моль изб. Zn/моль } s\text{-ZnSe}] = P_{Zn} \exp\left(-\frac{7115.6}{T} - 15.311\right) \quad (1.1)$$

На изотермических зависимостях растворимости Zn в *s*-ZnSe (Рис. 1.6) точки при максимальных давлениях пара цинка соответствуют моновариантному равновесию $S_{s-ZnTe}L_{(Zn)}V$ и определяют границу области гомогенности фазы *s*-ZnSe на Т-х проекции (Рис. 1.7).

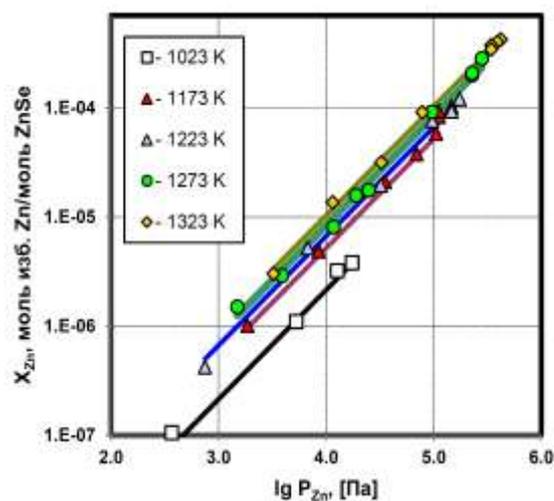


Рис. 1.6. Растворимость Zn в нестехиометрическом *s*-ZnSe [9,35].

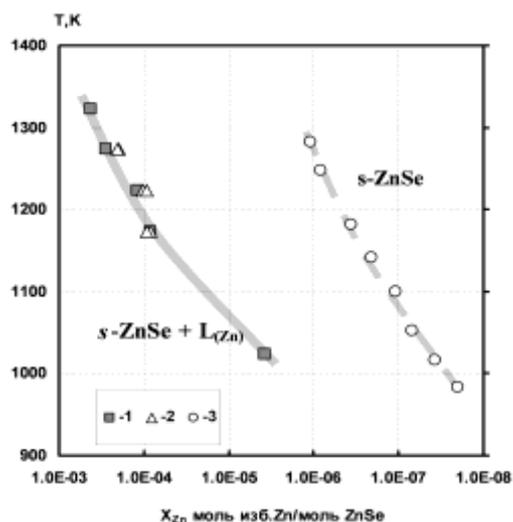


Рис. 1.7. Граница области гомогенности фазы *s*-ZnSe со стороны избытка цинка 1 – [9], 2 – [35], 3 – [27].

Авторы [9, 35] полагают, что при растворении сверхстехиометрического цинка в *s*-ZnSe преимущественно образуются электрически нейтральные вакансии в подрешетке селена V_{Se}^{\times} . Концентрация ионизированных дефектов, обусловленных собственными примесями, как минимум на порядок ниже [27, 36]. Анализ зависимости электропроводности кристаллов (чистота 99,999 мас.%) от температуры и давления пара цинка [27] показал, что при растворении Zn в *s*-ZnSe образуются однократно ионизированные дефекты: равновероятно образование Zn_i^{\bullet} и V_{Se}^{\bullet} .

1.3 Основные физико-химические свойства селенида цинка

В справочной литературе имеется достаточно большой объем информации по физико-химическим свойствам селенида цинка. Наиболее надежные и согласованные из них приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные физико-химические свойства селенида цинка [37, 5 с. 325-342]

Свойство	ZnSe
Температура плавления T_m^{max} , К	1795±2
Стандартная энтальпия образования $-\Delta H_{f298}^0$, кДж·моль ⁻¹	177,6±2,5 [38] 163 [39]
Стандартная энтропия образования S_{f298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	71,9 84 [39]
Стандартная энтропия образования ΔS_{f298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	-13,4 [38]
Энтальпия плавления ΔH_m^0 , кДж·моль ⁻¹	51,9 [40] 67±7 [41]
Теплоемкость C_p (300 К), Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	51,9
Степень ионности связи, %	63
Равновесное давление в точке конгруэнтного плавления, атм	1,0
Минимальное давление в точке плавления, атм	0,53
Теплопроводность, Вт·см ⁻¹ ·К ⁻¹	0,19
Ширина запрещенной зоны E_g при 300 К, эВ (ЗС/2Н)	2,71/-
dE_g/dT (×10 ⁻⁴ эВ/К) ЗС/2Н	4,0/-
Параметр решетки (ЗС) при 300 К, нм	0,56687 [42]
Параметр решетки (2Н) при 300 К, нм $a_0=b_0$; c_0 ; c_0/a_0	0,398; 0,653; 1,641
Плотность при 300 К, г/см ³ (ЗС)	5,2621
Сродство к электрону χ , эВ	4,09
Термооптический коэффициент, dn/dT ($\lambda = 10,6$ мкм)	6,1
Электрооптический коэффициент γ_{41} , м/В (10,6 мкм)	$2,2 \cdot 10^{-12}$
Коэффициент линейного термического расширения, 10^{-6} К ⁻¹ (ЗС/2Н)	7,6/-
Коэффициент Пуассона	0,28
Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon_0/\epsilon_\infty$	9,2/5,8
Показатель преломления ЗС/2Н	2,5/-
Коэффициент поглощения, см ⁻¹ ($\lambda = 10,6$ мкм)	$1 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$
Эффективная масса электронов (m_e^*/m_0)	0,21
Эффективная масса дырок (m_h^*/m_0)	0,6
Энергия связи экситона, мэВ	21
Средняя энергия фононов, мэВ ЗС/2Н	15,1/-
Постоянная упругости, 10^{10} Н/м ² С11; С12; С44	8,10±0,52; 4,88±0,49; 4,41±0,13
Микротвердость, Н/см ²	0,15
Модуль Юнга, Гпа	703

1.4 Методы получения монокристаллического селенида цинка

Высокая температура плавления (1799 К) и высокое давление паров собственных компонентов вызывают затруднение при выращивании монокристаллов. Кроме того, наличие полиморфного перехода «вюрцита – сфалерит» приводит к формированию двойников во время роста из конгруэнтного расплава [43]. Поэтому получение кристаллов ZnSe с высоким структурным совершенством расплавными методами затруднено.

Хотя на сегодняшний день высококачественные кристаллы ZnSe удалось вырастить из паровой фазы, методы роста кристаллов ZnSe из расплава остаются актуальными, так как они позволяют получать объемные кристаллы с высокой производительностью.

1.4.1 Выращивание кристаллов ZnSe из расплава

Рост кристаллов ZnSe из расплава с дополнительным источником цинка или селена впервые был описан Фишером в 1970 году [44]. Были использованы два модифицированных способа: вертикальный и горизонтальный варианты метода Бриджмена в левитирующих кварцевых ампулах и вертикальный метод Бриджмена при контролируемом давлении с использованием ампул без их дополнительного упрочнения.

В установке (Рис. 1.8) нижняя «холодная» часть ампулы расположена внутри нагревателя сопротивления для предотвращения ВЧ нагрева. В этой части ампулы расположен источник избыточного компонента, который позволяет управлять давлением пара компонента в ампуле путем его испарения. Верхняя, «горячая» часть ампулы нагревалась графитовым нагревателем. На этой установке были успешно выращены кристаллы ZnSe, легированные Al, диаметром 8 – 15 мм, имеющие *n*-тип проводимости при высокой подвижности электронов [44].

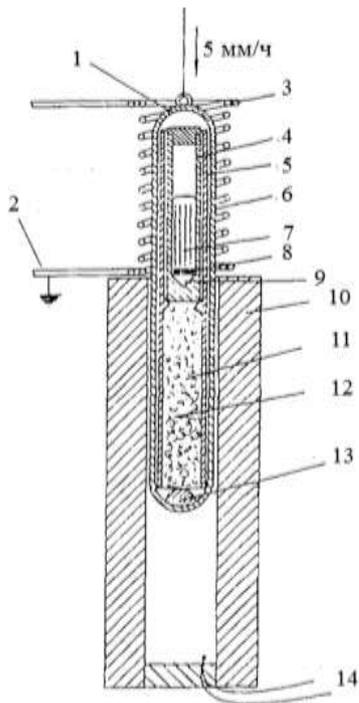


Рис. 1.8. Схема ростовой системы по методу Бриджмена при регулируемом давлении в левитирующей кварцевой ампуле: 1 - верхняя часть ампулы, 2 - постоянная мощность ВЧ питания (5 кВт, 500 кГц), 3 - ВЧ нагреватель, 4 - графитовый тигель (1500 °С), 5 - прокладка из кварцевой трубки, 6 - запаянная кварцевая ампула (1000 °С), 7 - расплав, 8 - межфазная граница, 9 - кристалл, 10 - дополнительная печь (1000 °С), 11 - кварцевое волокно радиационного экрана, 12 - максимальное давление 15 – 20 атм, 13 - избыточный Zn или Se, 14 - термопара [44].

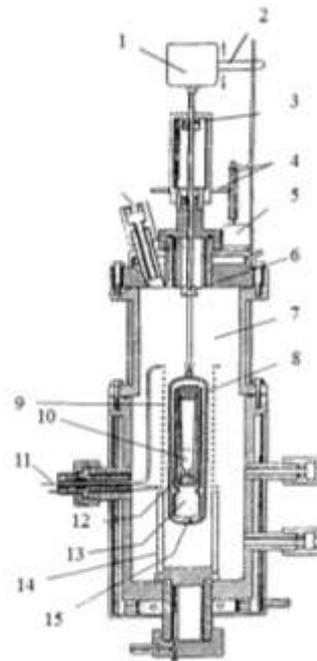


Рис. 1.9. Схема ростовой системы по методу Бриджмена с компенсацией давления в герметической кварцевой ампуле с дополнительным источником: 1 - двигатель вращения, 2 - рычаг, 3 - фланец шарикоподшипника, 4 - шестерни, 5 - двигатель опускания, 6 - электромагнитная муфта, 7 - аргон, 8 - кварцевая ампула, 9 - ВЧ нагреватель, 10 - расплав, 11 - коаксиальный ВЧ разъем, 12 - графитовый тигель, 13 - кварцевые волокна, 14 - нагреватель, 15 - источник цинка или селена [44].

Для предотвращения взрыва кварцевых ампул в вышеуказанном способе давление внутри ампулы компенсировалось внешним давлением инертного газа в стальном автоклаве (Рис. 1.9). Внутренняя атмосфера автоклава заполнялась высокочистым аргоном, который подавался через нагреваемый капилляр для предотвращения конденсации. Кристаллы выращивались в атмосфере смеси паров селена и газообразного аргона. Кроме этого, повышенное давление аргона предотвращает образование пу-

зырьков в расплаве при выделении избыточного компонента на поверхности, который часто наблюдается при росте в атмосфере селена. Но этот метод имеет недостаток, заключающийся в том, что пар селена может выходить через капилляр и загрязнять автоклав [44, 45]. К сожалению, никакие данные о качестве выращенных кристаллов в корреляции с температурой источника авторами не описаны.

На Рис. 1.10 приведен эскиз установки для роста кристаллов ZnSe из раствора в расплаве при контролируемом давлении пара Zn [46,47,48]. Кристаллы ZnSe были выращены при 1323 К из расплава на основе Se с дополнительным источником Zn. Чистота Zn, Se и ZnSe, использованных авторами [46,47,48], была 6N (99,9999%). Исходный материал ZnSe располагался над растворителем. Рост кристаллов осуществлялся массопереносом через зону растворителя за счет разности температур между исходным материалом и внутренним кончиком ампулы. Давление пара Zn задавали температурой резервуара, который был соединен с ростовой камерой тонкой кварцевой трубкой. Li добавляли в раствор в качестве легирующей акцепторной примеси для получения кристалла ZnSe *p*-типа. В результате были выращены желтоватые, прозрачные кристаллы длиной 10 мм с двойниками. Удельное сопротивление этих кристаллов зависело не только от давления пара Zn, но и от равновесной концентрации Li, добавленного в раствор. Оно варьировалось в интервале от 3×10^0 до 4×10^5 Ом·см.

Другая модификация метода роста Бриджмена под давлением приведена на Рис. 1.11а [49]. Она представляла собой квазиоткрытую систему, имеющую четыре вертикальных нагревателя в камере с водяной рубашкой под высоким давлением. Графитовый контейнер был расположен в нагревателях, чтобы способствовать радиальной равномерности температур. Два нагревателя в верхней зоне нагревали графитовый тигель, содержащий шихту ZnSe. Два других нагревателя в нижней зоне нагревали резервуар с Zn, изготовленный из графита.

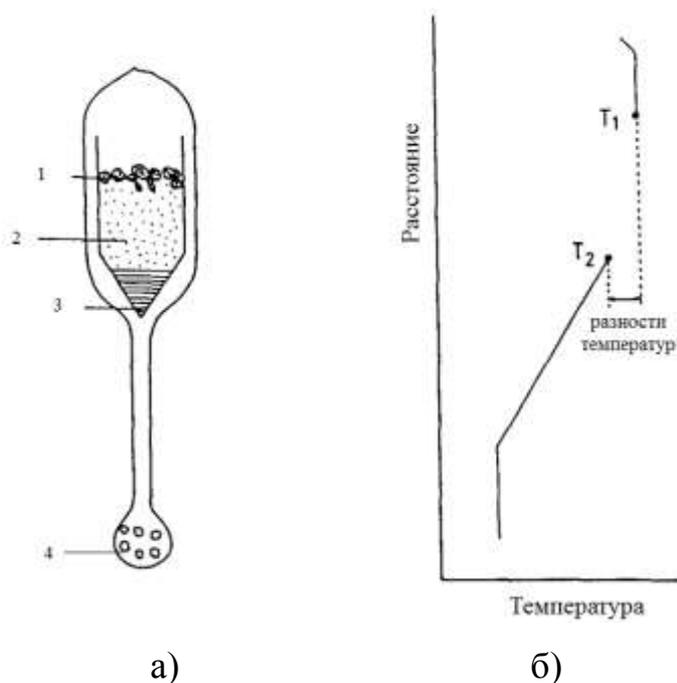


Рис. 1.10. Схематическая диаграмма роста из раствора в расплаве (а): 1- исходный ZnSe, 2 – растворитель (Zn или Se), 3 – кристалл ZnSe, 4 – источник Zn или Se и температурный профиль (б) [46].

Резервуар был закрыт крышкой, чтобы избежать падения частиц ZnSe в расплав Zn. Тигель и резервуар помещали в сосуд из пиролитического нитрида бора (pBN) с внутренним диаметром 20 мм с крышкой, чтобы минимизировать потерю пара Zn. Температурный профиль, измеренный под давлением аргона 5,6 МПа, показан в Рис. 1.11б. Максимальная температура зоны роста была 1873 К при осевом градиенте температур в точке плавления ZnSe 12 – 18 К/см и скорости опускания тигля 3 мм/ч. Температуру источника Zn варьировали в интервале от 1108 К до 1458 К. При данном интервале температур равновесное давление пара Zn составляло 0,05 – 1,06 МПа. Было установлено, что потери на испарение расплава резко уменьшаются с повышением температуры источника Zn и становятся равными нулю при 1473 К (0,64 МПа). Зависимость состава расплава от температуры Zn представлена на Рис. 1.12. Состав расплава варьировали от расплавов, обогащенных Se до расплавов, обогащенных Zn, путем повышения температуры источника Zn. При этом стехиометрический расплав получали при

температуре источника Zn 1273 К.

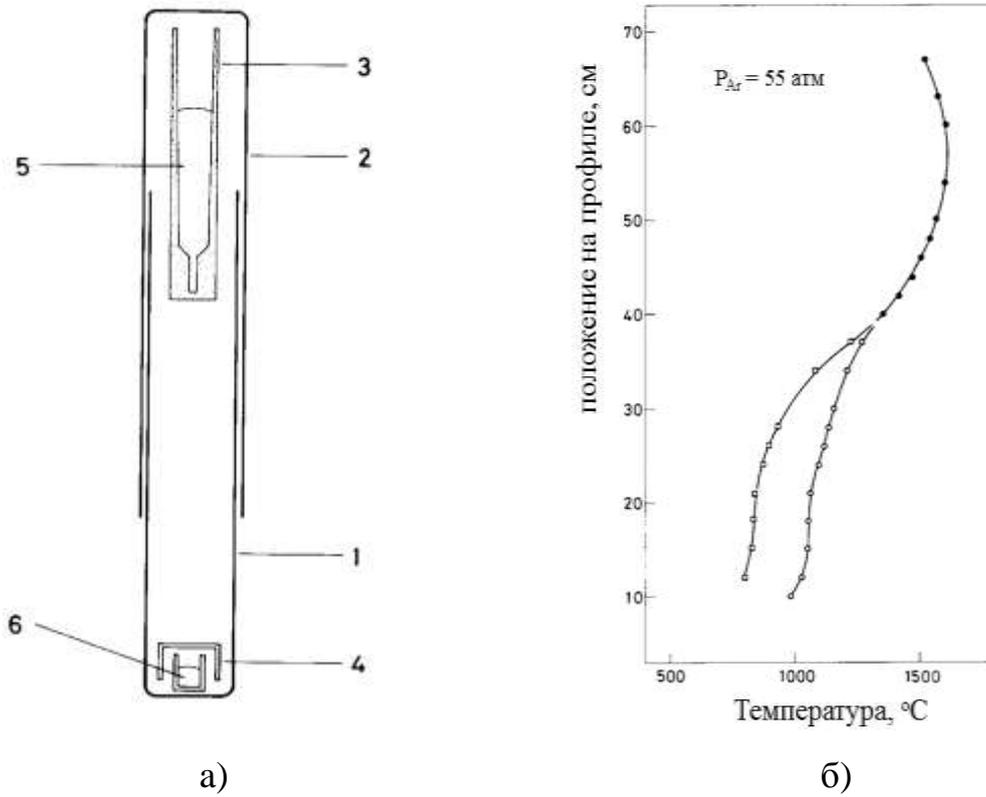


Рис. 1.11. Схематический вид контейнера (а) для роста кристаллов ZnSe методом Бриджмена с дополнительным источником Zn: 1 – сосуд, 2 – крышка, 3 – тигель, 4 – резервуар, 5 – ZnSe, 6 – Zn и профиль температур (б) [49].

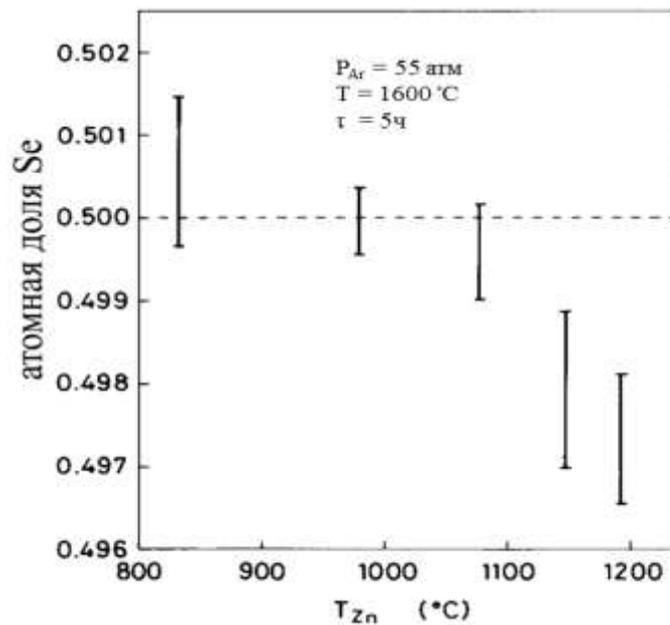


Рис. 1.12. Зависимость состава расплава от температуры источника Zn [49].

В результате были выращены кристаллы ZnSe длиной 5 см. Кристаллы имели n – тип проводимости с низким удельным сопротивлением 0,2 – 0,9 Ом·см. В кристаллах было много двойников. Не наблюдали никакого эффекта парциального давления Zn на формирование двойников. В кристаллах также наблюдали поры. Небольшая часть Zn конденсировалась из паровой фазы на поверхности кристаллов.

Кристаллы ZnSe обычно выращивают из расплава без использования затравки, так как монокристаллическая затравка ZnSe становится поликристаллической из-за полиморфного перехода. При этом ориентация роста меняется от одного кристалла к другому. Поэтому необходимо подбирать требуемую ориентацию для каждого кристалла, что затрудняет процесс резки его на пластины [43].

С целью контроля ориентации роста кристалла ZnSe авторы [50] использовали поликристаллическую затравку в виде диска с определенной ориентацией и диаметром, равным диаметру растущего кристалла. В результате авторам [50] удалось вырастить кристаллы ZnSe диаметром 27 мм и длиной 15 – 30 мм с меньшим количеством двойников.

Для того чтобы уменьшить двойникование и ускорить процесс роста кристаллов ZnSe вертикальным методом Бриджмена, в работах [51,52] использовали флюс B_2O_3 , который покрывал поверхность кристалла жидкой тонкой пленкой и решал проблему, вызванную контактом между кристаллом и стенками тигля (Рис. 1.13). Центрами зародышеобразования кристаллических структур ZnSe являются поверхности кристаллов, где энергетический барьер понижен из-за особенности гетерограницы между кристаллом и стенками тигля. Флюс B_2O_3 отделял кристалл от стенки тигля, предотвращая паразитное зародышеобразование.

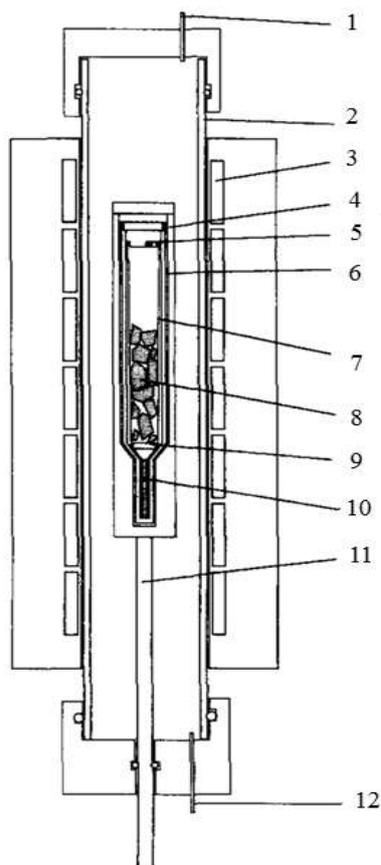


Рис. 1.13. Схема системы метода вертикальной направленной кристаллизации постепенным охлаждением (VGF) с молибденовой капсулой: 1 – выход газа N_2 , 2 – труба глинозема, 3 – нагреватель, 4 – графитовая труба, 5 – источник Zn, 6 – запаянная молибденовая капсула, 7 – тигель из р-BN, 8 – исходный ZnSe, 9 – пластина B_2O_3 , 10 – заправка ZnSe, 11 – алюминиевая опора, 12 – вход газа N_2 [51].

1.4.2 Выращивание кристаллов ZnSe из паровой фазы

Со временем рост кристаллов ZnSe из паровой фазы становится самым основным методом выращивания. Его преимущество заключается в том, что процесс может осуществляться при более низких температурах.

Методы роста кристаллов ZnSe из паровой фазы могут быть разделены на химический транспорт паров (CVT), физический транспорт паров (PVT) и химическое паровое осаждение (CVD).

1.4.2.1 CVT – технология

Химический транспорт паров основан на химических транспортных реакциях, которые происходят в закрытой ампуле, имеющей две различные температурные зоны. В высокотемпературной области источник ZnSe

реагирует с агентом транспорта X_2 .



А в низкотемпературной области реакция (1.2) идет в левую сторону. Весь процесс сопровождается обратной диффузией X_2 , сгенерированного в области пониженных температур. Йод (I_2) [53,54,55] и NH_4Cl [56] были использованы в качестве транспортных реагентов. Оптимальные параметры процесса выращивания кристаллов ZnSe CVT – методом приведены в [57] (табл. 1.2). В работе [55] были получены кристаллы CVT-ZnSe с небольшими размерами (Рис. 1.14), имеющие n -тип проводимости с концентрацией электронов $10^{15} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при подвижности $\sim 150 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ в связи с высокой концентрации йода (200 ppm). А кристаллы CVT-ZnSe, выращенные в [57] имели морфологическую устойчивость, плотность дислокаций $< 10^4 \text{ см}^{-2}$, полуширину на полувысоте (FWHMs) кривых качания $< 20''$ и не содержали двойников.

Таблица 1.2 – Параметры для выращивания CVT-ZnSe [57]

Размеры ампулы	$d = 5 - 25 \text{ мм}, l = 80 - 200 \text{ мм}$
Соотношение геометрических размеров	$5 \dots 17$
Угол конуса Θ на кончике ампулы	$\leq 333 \text{ К}$
Температура источника	$1073 - 1173 \text{ К}$
Температура роста	$973 - 1123 \text{ К}$
разница температур между кристаллом и исходным источником ΔT	$5 - 200 \text{ К}$
Температурный градиент на поверхности роста dT/dx	$0,5 - 50 \text{ К/см}$
Концентрация йода	$0,5 - 5 \text{ мкг/см}^3 \text{ объема ампулы}$
Время роста	$10 - 300 \text{ ч}$



Рис. 1.14. Кристаллы ZnSe, выращенные CVT – методом с транспортным реагентом I_2 (шкала в мм) [55].

1.4.2.2 PVT – технология

PVT – метод аналогичен CVT – методу, но транспортный реагент не используется. Этот метод, основанный на пересублимации соединений, имеет некоторые преимущества над методами роста из расплава, а именно: 1) низкая температура роста; 2) высокая степень очистки в результате различий давлений паров собственных компонентов и примесей и 3) наибольшая морфологическая стабильность межфазных границ твердой – паровой фаз.

Скорость PVT – процесса управляется температурой источника [58], парциальными давлениями паров $Zn_{(г)}$, Se_2 в равновесии (1.3) и природой, давлением напускаемого газа [59].



Максимальная скорость массопереноса имеет место при условии конгруэнтной сублимации, при этом состав паровой фазы, по мнению авторов [60], становится стехиометрическим:

$$P_{Zn} = 2P_{Se_2} = 2^{1/3} \cdot K_{\text{дисс.}}^{2/3} \quad (1.4)$$

С целью установления конгруэнтной сублимации были разработаны различные закрытые и полуоткрытые PVT – системы. Одна из них была описана в работах [61,62], где подключали капилляр к ампуле, чтобы получить кристаллы стехиометрического состава путем снижения общего

давления до минимального значения, соответствующего конгруэнтной сублимации. Далее авторы подобрали условия, отвечающие максимальной скорости роста кристаллов.

Высококачественные кристаллы диаметром 40 – 55 мм были получены методом Маркова – Давыдова без контакта выращенного кристалла со стенками реактора, предотвращающего растрескивание кристалла при охлаждении и образование поликристаллического слитка (Рис. 1.15). Затравка ZnSe в виде ориентированной пластины толщиной $1,5 \div 2$ мм располагалась на особо чистом полированном сапфировом пьедестале в осесимметричном тепловом поле. Над затравкой в верхней части реактора размещался поликристаллический слиток ZnSe в качестве шихты. Гелий для физического транспорта и водород или его смесь с аргоном для химического транспорта были использованы в качестве транспортных газов. В запаянной ампуле общее давление было постоянным для всех процессов и составляло около 1 атм при рабочих температурах (1453 – 1473 К). После процесса роста кристалла печь охлаждали со скоростью не более 50 К/ч. Нижний конец ампулы, находящийся при комнатной температуре, служил емкостью для отгонки легколетучих примесей и избыточных компонентов [63,64,65] (Рис. 1.16).

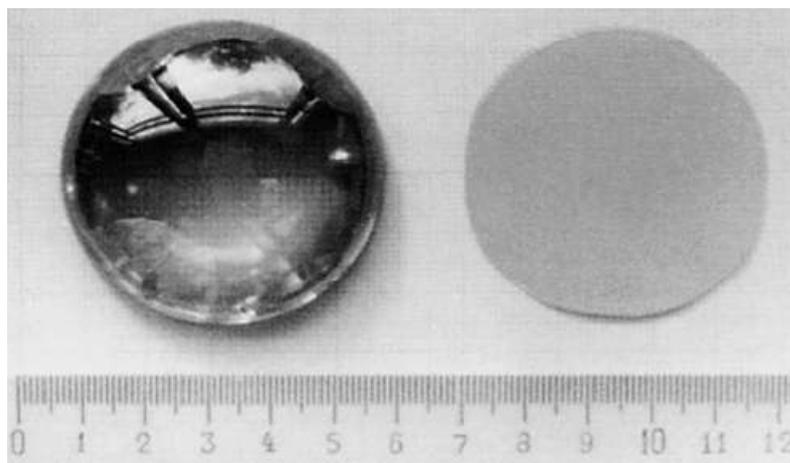


Рис. 1.15. Монокристалл ZnSe, выращенный методом Маркова – Давыдова в направлении $\langle 111 \rangle$ на затравке (100) [65].

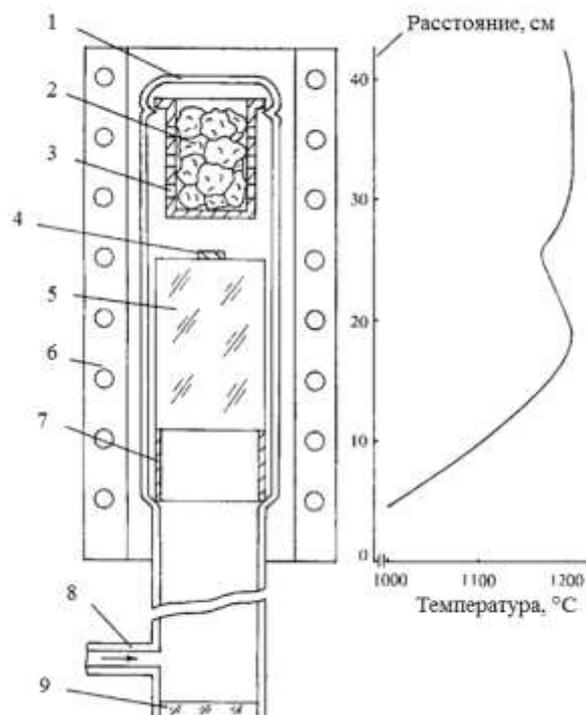


Рис. 1.16. Схема ростовой ампулы и температурный профиль для выращивания кристаллов ZnSe из паровой фазы методом Маркова – Давыдова: 1 – ампула, 2 – шихта, 3 – камера, 4 – заправка, 5 – подставка, 6 – печь, 7 – опора, 8 – газоснабжение, 9 – окно [65].

1.4.2.3 CVD – технология

CVD метод является одним из наиболее перспективных методов получения селенида цинка. Высокочистые кристаллы CVD-ZnSe могут быть получены различными технологиями, но их однородность, оптические свойства и механическая прочность существенно отличаются. В работах [66,67] были представлены типичные реакции для приготовления поликристаллов CVD-ZnSe:



где Hal = Br, Cl и R = C_nH_{2n+1}, n = 1, 2, 3.

Кристаллы селенида цинка, полученные по реакции (1.5) могут со-

держат примеси галогенов [68], которые снижают оптические свойства.

Использование элементоорганических соединений цинка и селена, имеющих достаточно высокую летучесть и высокую реактивность, при проведении химического осаждения по реакциям (1.6, 1.7) позволяет снизить температуру процесса до 200 – 500 °С и обойтись без газа-носителя, который является потенциальным источником загрязняющих примесей [69, 70, 72]. Однако эти вещества приводят к загрязнению углеродом [71] и разнообразию реакций, протекающих в адсорбционном слое на поверхности растущего кристалла [72].

Поликристаллические слои ZnSe были получены по реакции (1.8) под низким давлением в различных системах $Zn - Se - H_2 - Ar$ и $Zn - H_2Se - Ar$ при температуре от 480 до 800 °С и давлении от 0,7 – 6 кПа [67]. Процесс осаждения проводили в горизонтальных или вертикальных реакторах. В качестве подложки использовали стеклоуглерод и кварцевое стекло. В результате работы было обнаружено, что микроморфология и кристаллическая структура полученного материала сильно зависят от условий осаждения и механизма зародышеобразования. Тем не менее, качество полученного материала не было достаточно высоким.

Вышесказанные проблемы могут быть решены с помощью метода химического осаждения из газовой фазы с использованием паров элементарного цинка и селеноводорода по реакции (1.9). В этом случае удалось вырастить крупногабаритные, однородные и высокопрозрачные образцы селенида цинка. Поток паров цинка с аргоном поступал в реактор, где они смешивались с селеноводородом, предварительно также разбавленным аргоном. Температура в зоне реакции составляла 600 – 800 °С при общем давлении менее 10^4 Па. В качестве подложки использовали графитовые или стеклоуглеродные пластины. Несмотря на высокую стоимость, именно этот метод нашел промышленное применение [66,73].

Исследуя влияние газостатической обработки CVD-ZnSe на его опти-

ческие и механические свойства, авторы [74,75,76] обнаружили, что рекристаллизация CVD-ZnSe при высоких температурах (1083 – 1473 К) и высоких статических давлениях ($P_{Ar} = 89 - 200$ МПа) приводит к увеличению размера зерен поликристаллов (от 40 – 60 мкм до 250 -300 мкм), приближению состава кристаллов к стехиометрическому, уменьшению содержания дефектов и упорядочению кристаллической структуры. Упругопластические свойства CVD-ZnSe улучшались и пропускание образцов в видимой и ближней ИК области спектра повышалось.

1.5 Люминесцентные свойства номинально чистого и легированного кристаллического селенида цинка

Селенид цинка известен как матрица, на основе которой разработан целый ряд люминофоров различного назначения: фотолюминофору, катодолюминофору, электролюминофору [18]. По этой причине исследованию люминесцентных характеристик как номинально чистого, так и легированного селенида цинка, посвящено достаточно большое количество публикаций.

Типичные процессы рекомбинационной люминесценции в рамках зонной теории были представлены на Рис. 1.17.

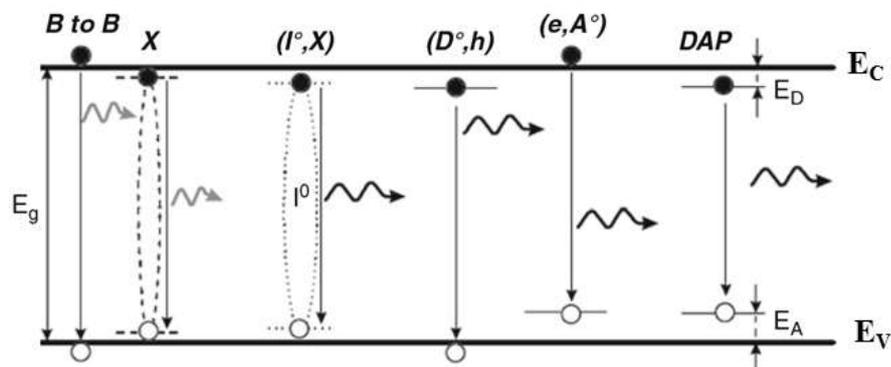


Рис. 1.17. Различные процессы рекомбинационной люминесценции [77].

Коротковолновая часть спектра фотолюминесценции (ФЛ) соединений $A^{II}B^{VI}$ может быть разделена на две главных части: экситонные полосы, обусловленные излучательными переходами X и (Γ^0, X) и мелкие поло-

сы люминесценции с меньшими энергиями, соответствующими излучательным переходам ДАП, (D° , h) и (e , A°) с донорных и акцепторных уровней [77].

Исследование спектров ФЛ нелегированных кристаллов ZnSe, измеренных при температуре 4,2 К показало, что максимум полосы свободного экситона (X) колеблется в интервале 2,788 – 2,802 эВ [78] или 2,737 – 2,770 эВ [79]. В спектре ФЛ кристаллов ZnSe также наблюдали полосу связанного экситона на нейтральном доноре (D° , X) – 2,794 эВ, полосу связанного экситона на нейтральном акцепторе (A° , X) – 2,783 эВ и полосу, обусловленную ДАП – 2,686 эВ [79,80]. Исследуя спектры ФЛ кристаллов ZnSe, обогащенных цинком при температуре 3,1 К, авторы [81] обнаружили, что кроме полосы свободного экситона (X) существуют полосы при 2,714 эВ и 2,686 эВ, обусловленные двумя видами ДАП и их интенсивности, увеличивались с повышением мощности возбуждения.

В работе [82] спектр ФЛ нелегированных нанопроволок ZnSe, измеренный при температуре 300 К, состоит из двух полос свечения – узкого пика при 2,678 эВ и широкой полосы, тянущейся от 1,82 до 2,48 эВ. Широкая полоса свечения содержит два пика при $\sim 2,0$ эВ и $\sim 2,254$ эВ. Отжиг образцов в парах Zn при 923 К приводил к существенному снижению широкой полосы в длинноволновой области.

Работы, посвященные исследованию дефектообразованию в ZnSe многочисленны. Согласно [78,79,83] образующие СТД формируют следующие уровни в запрещенной зоне (Рис. 1.18).

Как и другие халькогениды цинка и кадмия, селенид цинка обладает так называемой «самоактивированной» люминесценцией, обусловленной либо собственными дефектами, либо их ассоциатами с примесью элементов III (Al, Ga, In) или VII (Cl, Br, I) групп, а также люминесценцией, связанной с активаторами, например: Cu, Ag, Mn, Li, Na, N, As, P, O и др [84].

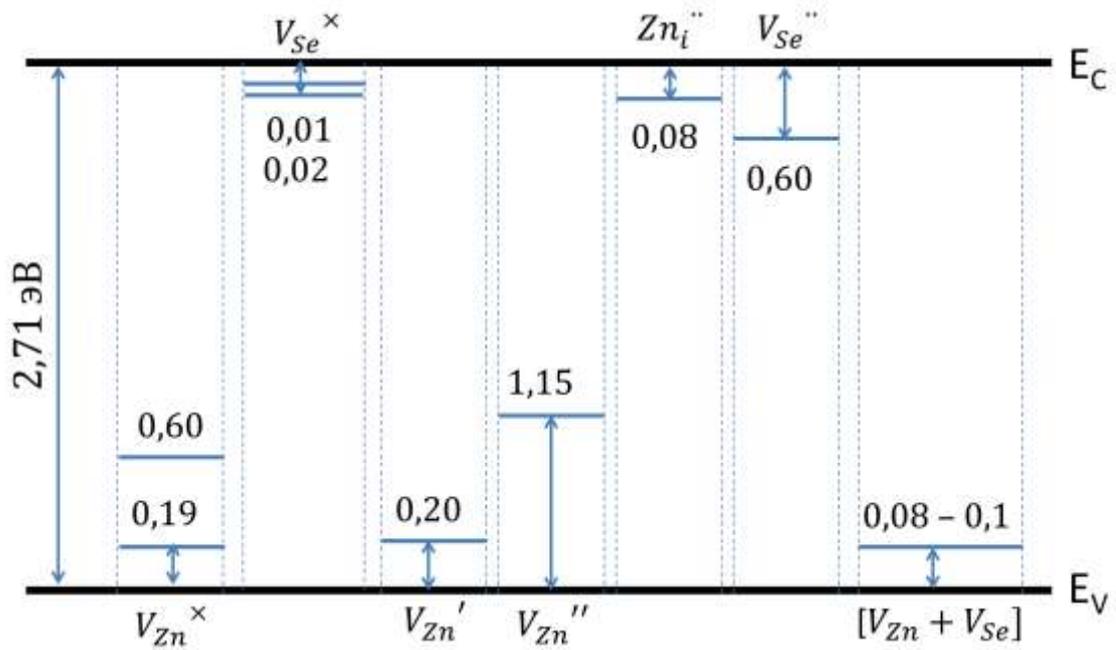


Рис. 1.18. Уровни энергии СТД в ZnSe при 300 К по данным [78,79,83].

Исследуя влияние примесей элементов III группы на свойства ZnSe [85], были обнаружены интересные явления: кристалл ZnSe, отожженный в расплаве Zn + Ga не люминесцировал при комнатной температуре, но при охлаждении до 80 К появлялась яркая люминесценция при 520 нм (2,386 эВ). Отжиг ZnSe в расплаве Zn + 1% Ga + 0,5% Al при 963 К (образец №1) и 1123 К (образец №2) приводил к проявлению оранжево – красной самоактивированной люминесценции (638 – 648 нм) при 290 К и 80 К. При снижении температуры от 290 К до 80 К люминесценция образца №1 смещалась в коротковолновую область (1^{-ый} тип сдвига), тогда как люминесценция образца №2 смещалась в длинноволновую (2^{-ый} тип сдвига). Образец ZnSe, отожженный в расплаве Zn + 0,5% Al при 963 К проявлял самоактивированную люминесценцию при 636 нм (1,949 эВ) практически без сдвига при снижении температуры от 290 до 80 К. Во всех образцах ZnSe содержалась примесь меди с концентрацией 0,2 – 1,5 ppm. Была предложена модель дефектообразования, включающая в себя 3 типа ассоциатов, а именно: $(Ga_{Zn}^+ - Al_{Zn}^{3+})$, $(Cu_{Zn}^+ - Al_{Zn}^{3+})$ и $(Cu_{Zn}^+ - Ga_{Zn}^{3+})$. Они могут являться активированными центрами, изоэлектронными с двумя соседними

ионами Zn^{2+} . Два типа ассоциатов ($Ga_{Zn}^+ - Al_{Zn}^{3+}$), ($Cu_{Zn}^+ - Al_{Zn}^{3+}$) ведут себя как электронные ловушки, и, следовательно, как изолированные центры, отталкивающие дырки, а третий тип ассоциатов ($Cu_{Zn}^+ - Ga_{Zn}^{3+}$) инертен. Центр зеленого свечения Cu_{Zn}^+ является простым акцептором, в то время как центр синего свечения ($Cu_{Zn}^+ - Cu_i^+$) – изоэлектронной дырочной ловушкой. Взаимодействие активированных центров с акцепторами Cu_{Zn}^+ отвечает за 1^{-ый} тип сдвига, а их связь с ($Cu_{Zn}^+ - Cu_i^+$) – за 2^{-ой} тип сдвига.

Спектры фотолюминесценции нелегированных, N – легированных (*p*-типа) и Cl – легированных (*n*-типа) гомоэпитаксиальных слоев ZnSe, измеренные при низкой температуре 12 К, $\lambda_{\text{возб.}} = 325$ нм и $I_{\text{возб.}} = 100$ мВ/см² приведены на Рис. 1.19 [86]. В спектре ФЛ нелегированного слоя ZnSe проявлялась полоса свободного экситона (E_{ex}) при 442 нм (2,804 эВ), при этом полоса Y, связанная с дислокациями [87,88] и другими дефектами на глубоком уровне при 480 нм значительно подавлялась. Это значит, что гомоэпитаксиальные слои обладают высоким качеством. На спектре фотолюминесценция образца ZnSe, легированного азотом доминируют излучательные переходы типа (A°, X) – I_1 при 444 нм (2,789 эВ) и ДАП при 460 нм (2,697 эВ).

При низких температурах образец ZnSe, легированный хлором проявлял интенсивную полосу связанного экситона I_2 при 443 нм (2,798 эВ), обусловленного нейтральным донором (Cl°, X) [86,89,90] (Рис. 1.19). С повышением температуры ее интенсивность снижалась. Она может быть сохранена до комнатной температуры в спектре ФЛ высококачественных кристаллов ZnSe. Снижение ее интенсивности при умеренно низких температурах (30–200 К) обусловлено тепловым возбуждением (термической активацией) связанного экситона (Cl°, X) на свободный экситон [89]. Кроме этой полосы в спектре ФЛ наблюдали широкую самоактивированную полосу в диапазоне 500 – 700 нм (2,48 – 1,77 эВ), обусловленную ДАП с мелким донором и активированным центром, являющимся ассоциатом

$[V_{Zn} - Cl_{Se}]'$ [80, 91, 92]. При охлаждении она смещалась в длинноволновую область и ее интенсивность повышалась [84,91].

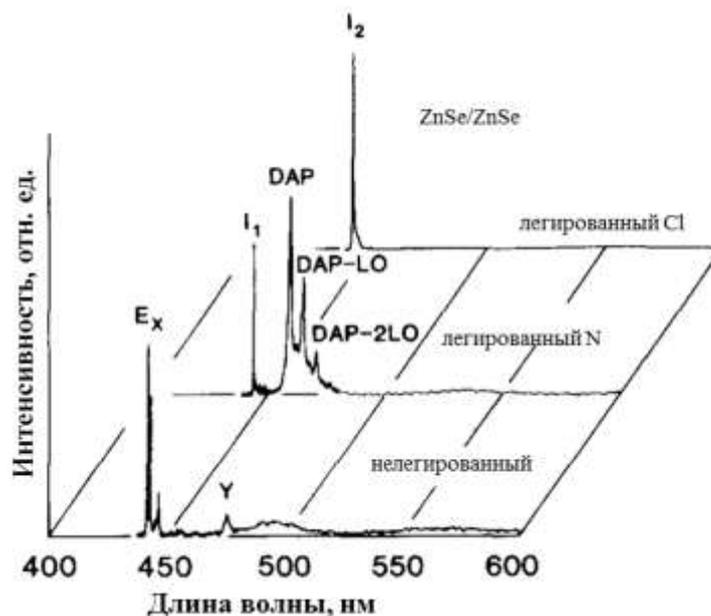


Рис. 1.19. Типичные спектры фотолуминесценций гомоэпитаксиальных слоев ZnSe при 12 К [86].

Введение меди в качества активатора приводит к появлению в спектре ФЛ нескольких полос. Исследования природы центров свечения показали, что зеленая полоса меди (Cu – G) в области 525 – 530 нм (2,34 – 2,36 эВ) соответствует центру, являющемуся дефектом Cu_{Zn}^+ , синяя полоса при 445 нм (2,786 эВ) связана с ассоциатами $(Cu_{Zn}^+ - Cu_i^+)$, а ответственными за красную люминесценцию (Cu – R) при 630 нм (1,97 эВ) являются центры, состоящие из двух ионов меди, замещающих в соседних узлах ионы цинка [80,85,93,94,95].

Согласно [83] появление самоактивированных или Cu – G, Cu – R центров связывается с изменением концентрации меди [Cu]. При 300 К и $[Cu] < 10^{-5}$ мас.% наблюдали полосу при 610 нм (2,03 эВ), обусловленную самоактивированными центрами, а при увеличении содержания меди появлялась дополнительная полоса (Cu – R). При концентрации $[Cu] > 5 \cdot 10^{-5}$ мас. % она становилась доминирующей. Низкотемпературная полоса Cu – G проявлялась при $[Cu] \sim (0,7 - 1) \cdot 10^{-4}$ мас. %.

По данным работы [96], в которой изучались спектры люминесценции образцов CVD – ZnSe, легированных медью и кислородом в различных концентрациях, было подтверждено, что спектры люминесценции кристаллов ZnSe имели экситонную полосу на 445 нм (2.786 эВ) при 80 К или 461 нм (2,690 эВ) при 300 К. Кроме того, на спектре люминесценции образца CVD – ZnSe, содержащего [O] ~ 10²⁰ см⁻³ и [Cu] ~ 10¹⁶ см⁻³ проявлялась зелёная полоса меди Cu – G при ~ 510 нм (2,431 эВ), обусловленная комплексом {Cu – O}. Ее интенсивность снижалась с повышением [Cu] до 10¹⁸ см⁻³, когда концентрация [O] уменьшается до 10¹⁹ см⁻³. Авторы [96] предположили что, возникновение и интенсивность полос Cu – G, Cu – R в спектре люминесценции зависит не только от концентраций меди, кислорода, но и нестехиометрии кристаллов ZnSe.

Некоторые типичные доноры и акцепторы в ZnSe были идентифицированы и энергии их ионизации приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Энергии ионизаций различных акцепторов и доноров в ZnSe [97]

	Акцепторы								Доноры					
	Li	Na	Cu	Ag	Au	N	P	As	B	Al	Ga	In	F	Cl
E, мэВ	114	126	650	430	~550	100 ±15	~85	~110	25,6 ±0,3	25,6	27,2	28,2	28,2	28,2

Люминесцентные свойства ZnSe изучались в огромном количестве работ, но полученные данные противоречивы. Это различие может быть объяснено тем, что на спектр фотолюминесценции влияют условия возбуждения (интенсивность и длина волны возбуждающего света, температура), чистота кристаллов и условия синтеза [80,91].

Интенсивность коротковолновых полос излучения в зависимости от интенсивности возбуждения описана уравнением (1.10) [98,99].

$$I_{PL} \approx L^k \quad (1.10)$$

где I_{PL} – интенсивность излучения, L – интенсивность возбуждения и k –

коэффициент.

Коэффициент k , меняющийся в интервале от 0 до 2 зависит от механизма процесса рекомбинационной люминесценции. Когда энергия возбуждения больше ширины запрещенной зоны, коэффициент k принимает значение $1 < k < 2$ для излучательных переходов X и (I°, X) и $0 < k < 1$ для ДАП, (D°, h) и (e, A°) . А если энергия возбуждения незначительно отличается от ширины запрещенной зоны, то коэффициент k для перехода X становится равным 1 [77,81,98,99]. Как правило, увеличение интенсивности возбуждения приводит к усилению в спектре ФЛ интенсивности коротковолновых полос излучения, и наоборот. Аналогичное явление наблюдается при изменении длины волны возбуждающего света – возбуждение светом с большей длиной волны приводит к ослаблению интенсивности коротковолновых полос [80].

Как правило, повышение температуры приводит к преимущественному тушению в спектре коротковолновых полос. При нагревании люминофора может происходить тепловой заброс электронов из валентной зоны на уровни ионизованных центров. Следовательно, заполнение уровней, расположенных ближе к валентной зоне вызывает снижение интенсивностей переходов типа X (I°, X) до тех пор, пока они не исчезнут, в то время как интенсивность излучательного перехода типа X увеличивается. Дальнейшее увеличение температуры приводит к вырождению излучательного перехода типа X . Авторы [100] предложили следующее соотношение для описания зависимости интенсивностей переходов типа X (I°, X) от температуры:

$$I_{PL(T)} = \frac{I_{PL(0)}}{1 + C_1 \exp\left(\frac{-E_1}{k_B T}\right) + C_2 \exp\left(\frac{-E_2}{k_B T}\right)} \quad (1.11)$$

где E_1, E_2 – энергия активации связанного экситона, а $I_{PL(0)}, C_1$ и C_2 – константы.

Интересно, что расширение такого подхода к механизму перехода ти-

па ДАП вполне возможно, учитывая особенный путь диссоциации этих связанных экситонов: энергии ионизация донора E_D и акцептора E_A введены в уравнение (1.11), вместо E_1 , E_2 . Кроме того, повышение температуры может также ионизировать доноры, участвующие в парах, что приводит к увеличению интенсивности излучательного перехода типа (e, A°) в отношении интенсивности излучательного перехода типа ДАП: такая тенденция представляет собой признак различия этих типов излучательных переходов в спектрах ФЛ [77].

1.6 Выводы из обзора литературы

Селенид цинка является перспективным материалом, кристаллы которого используются в различных областях оптоэлектроники и лазерной техники. Объемы выпуска кристаллов данного материала достигают нескольких сотен килограмм в год, и по этому показателю он является лидером среди соединений $A^{II}B^{VI}$. Их производят разнообразными методами: направленной кристаллизацией расплава, сублимацией пара, химическими транспортными реакциями в паровой фазе (CVD). При этом размеры кристаллов варьируются от диаметра 50 мм (метод Давыдова-Маркова) до диаметра 500 мм (CVD). Структурное совершенство кристаллов в зависимости от способа получения изменяется от идеальных кристаллов с плотностью дислокаций ниже 10^3 шт./см⁻² и кривыми качания с FWHM на уровне 14" до крупнозеренных слитков, в которых плотность дислокаций составляет 10^4 - 10^5 шт./см⁻² и FWHM на уровне 120-130".

За последние 20 лет в связи со значительными успехами в области инструментальных методов анализа примесей в твердых материалах, требования к примесной чистоте материалов на основе селенида цинка существенно выросли. В частности, существенно повысилась чистота кристаллического селенида цинка по кислороду, что привело к пересмотру ранее сложившихся представлений о собственных точечных дефектах в данном

материале и необходимости проведения дополнительных исследований на новом, по качеству примесной чистоты, материале.

Появились достаточно надежные данные о границе области гомогенности сфалеритной модификации (s -ZnSe) со стороны избытка цинка. Изучена растворимость цинка в нестехиометрическом s -ZnSe в условиях бивариантного равновесия. Однако к моменту постановки диссертационной работы данных о растворимости селена в нелегированном селениде цинка в литературе обнаружено не было.

В связи с широким применением селенида цинка в качестве матрицы для многих люминофоров люминесцентным исследованиям данного соединения, как номинально чистого, так и особенного легированного, посвящено большое количество работ. В результате этих исследований сложилась общая картина механизмов люминесценции для легированных образцов, однако количественной взаимосвязи между концентрациями собственных точечных дефектов – дефектов нестехиометрии, примесями и люминесцентными свойствами не выявлено.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика исходных веществ и материалов

Используемые в настоящей работе реактивы и материалы приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Материалы и реактивы

Наименование	Квалификац ия	Марка/ГОСТ/ТУ	Примечание
Порошкообразный <i>s</i> - ZnSe	ОСЧ	ЕТО 035 011 ТУ	Производство «ЭЛМА», г. Зеленоград
Кристаллический ZnSe			Производство ЗАО «НИИ Материаловедения», г. Зеленоград
CVD-кристалл ZnSe			НИТУ «МИСиС», г. Москва
CVD-кристалл ZnSe			Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятовых РАН, г. Нижегород
Монокристаллически й ZnSe			Производство ЗАО «НИИ Материаловедения», г. Зеленоград
Элементарный Se	ОСЧ 17–3	ТУ 6–09–2521–77	
Азотная кислота HNO ₃	ОСЧ 18–4	ГОСТ 11125–84	
Бром Br ₂	Ч	ГОСТ 4109-79	
Спирт метиловый CH ₃ OH	ОСЧ		Продукция компании MERCK
Ацетон CH ₃ COCH ₃	ОСЧ		Продукция компании MERCK
Индикатор 1-[2- пиридил-азо-] резорцин мононатриевая соль (ПАР)– C ₁₁ H ₈ N ₃ O ₂ ·H ₂ O	ОСЧ		Продукция компании MERCK
Муравьиная кислота CH ₂ O ₂	ОСЧ		Продукция компании MERCK
Толуол C ₆ H ₅ CH ₃	ОСЧ 22–5	ТУ 2631–002–	для спектроскопии

Наименование	Квалификац ия	Марка/ГОСТ/ТУ	Примечание
		29483781-05	
о-фенилендиамин основание (о-ФДА) C ₆ H ₈ N ₂	ОСЧ	МРТУ 6-09-5880- 69	
Вода бидистилли- рованная		ГОСТ 6709-72	
Фольга алюминиевая пищевая		ГОСТ 745-2003	
Кварцевое стекло		Марка КС-1 ТУ 21-23-238-88	
Аргон газообразный		ГОСТ 10157-79	

Порошкообразный препарат *s*-ZnSe производства «ЭЛМА» (г. Зеленоград) кроме примесей, выписанных в сертификатах, содержал значительное количество элементарных цинка и селена. Эти элементы удаляли из препарата пересублимацией (Рис. 2.1).

Пересублимацию препарата *s*-ZnSe проводили в кварцевой ампуле при динамической откачке (1×10^{-2} Па) и температурах в горячей и холодной зонах – 1223 К и 973 К, соответственно, в течение 12 часов. Пересублимированный препарат ZnSe формировался в виде крупнозернистой пленки. Для предотвращения поверхностного окисления пересублимированный препарат *s*-ZnSe измельчали в агатовой ступке до получения частиц размером 50 ± 20 мкм в атмосфере аргона марки «ВЧ».

Для проведения исследований нестехиометрии *s*-ZnSe, полученный порошок подвергали дополнительной очистке методом отгонки в вакууме при динамической откачке (1×10^{-2} Па). Температура препарата составляла 773 ± 1 К, свободный конец ампулы, где конденсировались пары извлеченных компонентов, находился при комнатной температуре. Порошок отгоняли в течение 16 часов. Режим отгонки подобран так же, как режим «извлечения» для ZnSe (в разделе 2.3).

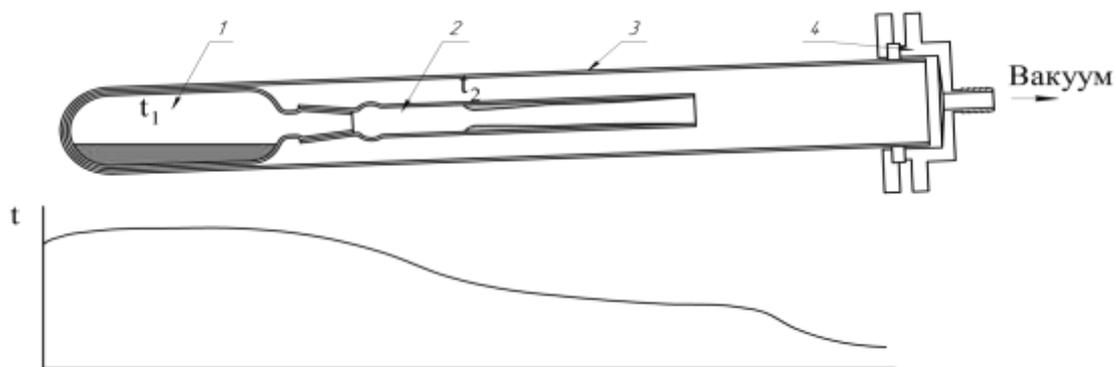


Рис. 2.1. Схема установки и температурный профиль печи для очистки порошкообразного препарата *s*-ZnSe пересублимацией: 1 – контейнер исходного препарата *s*-ZnSe, 2 – трубка-приемник, 3 – реактор, 4 – грибовое уплотнение.

После проведения всех операций чистота препаратов по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (NexION 300D, Perkin Elmer Inc.) (табл. 2.2) и вторично-ионной масс-спектрометрии (MiniSIMS, MillBROOK) (табл. 2.3) была не хуже, чем 5 N, включая газообразующие примеси. При этом общая чистота препаратов по данным ВИМС немного выше, чем по данным МС-ИСП. Это объясняется отличительной особенностью методов. Метод МС-ИСП, основанный на построении калибровочных зависимостей с применением стандартных растворов, определяет средние концентрации примесей по объему пробы, а метод ВИМС использует теоретическую модель вторичной ионизации примесей в матричной среде и дает распределение примесей в приповерхностных слоях.

Кроме порошкообразного препарата *s*-ZnSe производства «ЭЛМА» в качестве исходной шихты использовали CVD-ZnSe (институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород). Анализ результатов, полученных методом МС-ИСП (приложение 1) показал, что его чистота не хуже, чем 5 N, не включая газообразующие примеси.

Таблица 2.2 – Результаты определения методом МС-ИСП примесного состава препарата *s*-ZnSe до и после пересублимации и отгонки

Элемент	<i>s</i> – ZnSe «ЭЛМА»	<i>s</i> – ZnSe пересубл.	Элемент	<i>s</i> – ZnSe «ЭЛМА»	<i>s</i> – ZnSe пересубл.
	мас. %	мас. %		мас. %	мас. %
Li	1,48E-05	1,29E-05	Sn	< 2,91E-08	< 1,69E-08
Be	< 2,91E-08	< 1,69E-08	Sb	< 2,91E-08	< 1,69E-08
B	< 2,91E-08	< 1,69E-08	Te	< 1,16E-05	< 6,76E-06
Na	< 1,60E-04	< 9,31E-05	Cs	< 2,71E-06	< 1,58E-06
Mg	1,13E-04	< 1,69E-08	Ba	< 5,47E-04	< 3,18E-04
Al	< 2,52E-04	< 1,47E-04	La	< 2,91E-08	< 1,69E-08
Si	< 5,40E-04	< 3,14E-04	Ce	2,02E-06	< 1,69E-08
K	< 2,29E-04	< 1,33E-04	Pr	< 2,91E-08	9,69E-08
Ca	< 3,34E-04	< 1,94E-04	Nd	< 2,91E-08	< 1,69E-08
Sc	< 2,91E-08	< 1,69E-08	Sm	< 2,91E-08	1,81E-06
Ti	< 1,55E-04	< 9,01E-05	Eu	< 6,69E-07	< 3,90E-07
V	6,48E-06	< 1,69E-08	Gd	3,02E-06	2,53E-06
Cr	< 5,53E-06	< 3,22E-06	Tb	1,18E-06	3,43E-06
Mn	< 5,09E-05	< 2,96E-05	Dy	< 2,91E-08	< 1,69E-08
Fe	< 1,26E-04	< 7,35E-05	Ho	< 2,91E-08	4,25E-07
Co	1,66E-05	5,00E-06	Er	< 2,91E-08	< 1,69E-08
Ni	2,83E-04	1,20E-04	Tm	< 2,91E-08	< 1,69E-08
Cu	4,46E-04	5,11E-04	Yb	< 2,91E-08	< 1,69E-08
Ga	1,33E-05	1,55E-05	Hf	< 2,91E-08	< 1,69E-08
Ge	< 2,91E-08	6,42E-06	Ta	1,29E-07	7,52E-08
As	5,20E-04	< 9,09E-05	W	4,28E-06	2,15E-06
Rb	< 3,20E-05	< 1,86E-05	Os	< 2,91E-08	< 1,69E-08
Sr	< 3,45E-05	< 2,01E-05	Ir	< 8,76E-06	< 5,10E-06
Y	< 1,34E-06	< 7,79E-07	Pt	< 2,88E-06	< 1,68E-06
Zr	7,74E-06	< 1,69E-08	Au	< 2,91E-08	2,75E-07
Nb	1,60E-05	1,68E-05	Hg	< 1,00E-04	< 5,82E-05
Mo	< 4,10E-04	< 2,39E-04	Tl	< 2,91E-08	< 1,69E-08
Ru	< 2,91E-08	< 1,69E-08	Pb	< 2,42E-06	3,05E-06
Rh	9,65E-07	< 1,69E-08	Bi	< 2,35E-05	< 1,37E-05
Pd	2,00E-06	< 1,69E-08	Th	< 2,91E-08	< 1,69E-08
Ag	< 1,57E-06	< 9,15E-07	U	7,28E-08	< 1,69E-08
Cd	1,13E-03	1,19E-04			
In	< 2,91E-08	4,14E-07		99,9970	99,9992

Таблица 2.3 – Результаты определения методом ВИМС примесного состава препарата *s*-ZnSe до и после пересублимации и отгонки

Элемент	<i>s</i> – ZnSe «ЭЛМА»	<i>s</i> – ZnSe пересубл.	Элемент	<i>s</i> – ZnSe «ЭЛМА»	<i>s</i> – ZnSe пересубл.
	мас. %.	мас. %		мас. %	мас. %
Li	2,1E-09	1,1E-09	Zr	2,3E-06	1,1E-06
Be	0,0E+00	0,0E+00	Nb	3,5E-06	2,8E-06
B	4,4E-09	3,7E-09	Mo	1,3E-05	8,5E-06
C	2,3E-05	1,9E-06	Ag	3,1E-05	2,0E-05
N	2,9E-06	4,2E-07	In	7,1E-07	5,1E-07
O	1,0E-04	2,9E-05	Cd	1,8E-04	1,1E-04
F	1,3E-06	7,2E-07	Sn	2,6E-05	3,5E-06
Na	3,5E-08	1,7E-08	Te	3,1E-05	7,7E-06
Mg	4,0E-07	2,4E-07	I	2,0E-05	2,3E-06
Al	4,7E-06	4,2E-06	Cs	1,5E-07	7,8E-08
Si	3,5E-06	1,9E-06	Ba	1,3E-06	1,0E-06
P	1,0E-07	5,0E-08	La	4,9E-07	2,8E-07
S	3,1E-06	2,6E-06	Ce	3,9E-07	2,1E-07
Cl	1,9E-04	8,9E-06	Nd	2,2E-06	1,5E-06
K	1,5E-06	8,0E-07	Sm	3,3E-06	1,8E-06
Ca	3,3E-06	2,3E-06	Eu	7,1E-07	4,1E-07
Ti	2,5E-08	1,9E-08	Tb	3,5E-07	3,0E-07
V	1,2E-06	5,7E-07	Dy	5,3E-07	3,4E-07
Cr	7,2E-06	5,0E-06	Er	1,5E-06	1,3E-06
Mn	1,8E-05	3,2E-06	Yb	7,0E-07	4,6E-07
Fe	5,8E-06	4,2E-06	Hf	8,8E-06	4,6E-06
Co	5,0E-06	3,5E-06	Ta	8,0E-06	6,9E-06
Ni	7,3E-06	3,7E-06	W	3,3E-05	2,1E-06
Cu	4,9E-05	3,8E-06	Os	4,3E-05	2,1E-06
Zn	-	-	Pt	2,0E-04	1,2E-06
Ge	1,7E-04	1,5E-06	Au	3,2E-06	2,6E-06
As	1,4E-04	1,1E-06	Tl	1,7E-06	1,2E-06
Se	-	-	Pb	6,0E-05	5,8E-06
Br	8,5E-06	5,1E-06	Bi	2,3E-05	5,8E-06
Rb	1,8E-07	1,2E-07	Th	5,6E-07	4,5E-07
Sr	1,5E-07	1,2E-07	U	5,6E-07	4,1E-07
Y	2,9E-06	1,7E-06		99,99858	99,99971

По данным РФА все исследуемые препараты представляли собой ку-

бическую фазу со структурой сфалерита.

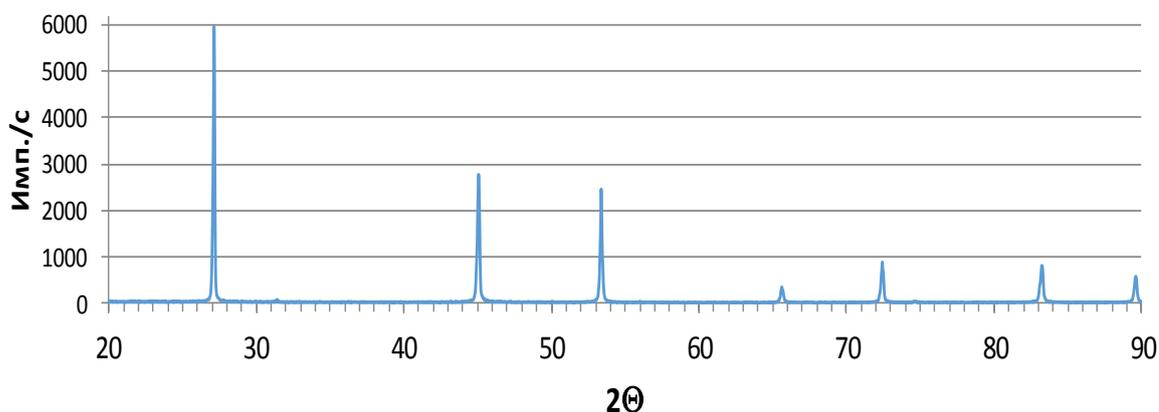


Рис. 2.2. Рентгеновская дифрактограмма порошкового препарата селенида цинка, полученная при комнатной температуре.

Рассчитанный параметр решетки составил $a=5,6871\pm 0,0012 \text{ \AA}$.

Гранулометрический состав порошковых препаратов селенида цинка определяли методом лазерной дифракции на приборе ANALYSETTE 22 NanoTec plus (FRITSCH, Германия). Согласно анализу (Рис. 2.3) средний размер частиц составил 20 мкм, при этом доля частиц до 16 мкм составила 50%, а доля частиц до 41 мкм составила 95%.

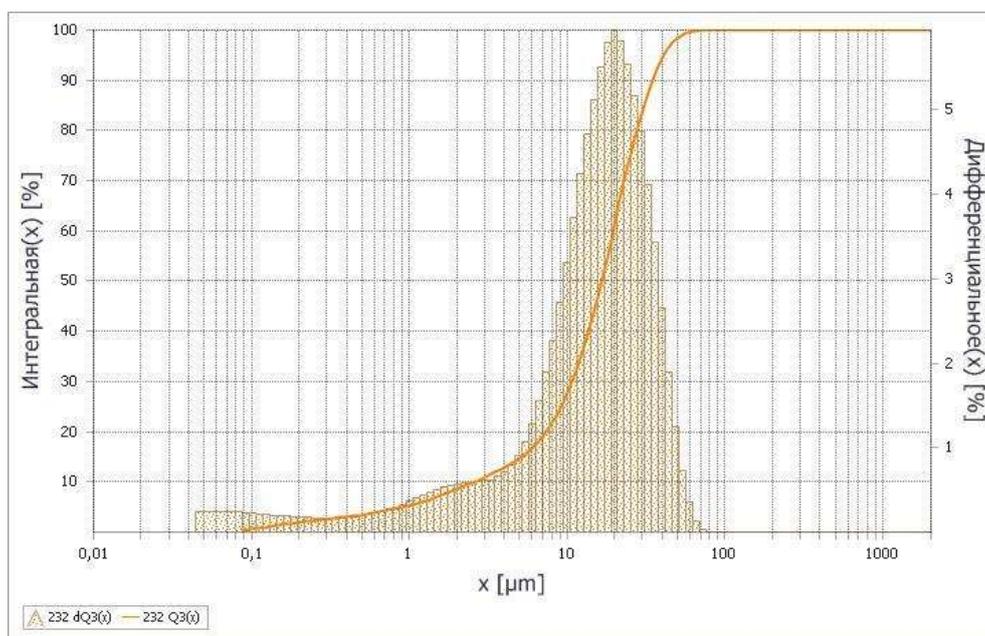


Рис. 2.3. Результаты анализа гранулометрического состава порошковых препаратов селенида цинка, используемых при исследовании нестехиометрии.

2.2 Методика проведения синтеза нестехиометрических препаратов $s\text{-ZnSe}$

Нестехиометрические препараты $s\text{-ZnSe}$ синтезировали в кварцевых ампулах. Для их изготовления использовали кварцевые трубки марки «ОСЧ» (ТУ5932-014-00288679-01) с ровной поверхностью и без видимых дефектов с внутренним диаметром 10–12 мм.

Помывку ампул проводили последовательно:

- ершиком с использованием ПАВа для механического удаления загрязнений;
- водопроводной водой;
- кипящей азотной кислотой HNO_3 (х. ч.);
- многократно бидистиллированной водой (4–5 раз).

После помывки ампулы высушивали в вакуумном сушильном шкафу. Затем их вакуумировали до давления остаточных газов не выше 10^{-2} Па. При динамической откачке ампулы проводили полирующий отжиг кислородно-пропановой горелкой. Для предотвращения диффузии кислорода через стенки ампулы при температурах синтеза выше 1150 К внутреннюю поверхность ампул предварительно графитизировали пиролизом ацетона марки «ОСЧ» (СТП ТУ СОМР 2-001-06).

Порошкообразные препараты $s\text{-ZnSe}$ загружали в ампулу с помощью кварцевой воронки. Затем ампулы с препаратами $s\text{-ZnSe}$ откачивали до давления остаточных газов не выше 10^{-2} Па и отпаивали.

Синтез нестехиометрических препаратов $s\text{-ZnSe}$ проводили методом высокотемпературного отжига в условиях моновариантного $S_{s\text{-ZnSe}L_{(\text{Se})}}V$ и бивариантного $S_{s\text{-ZnSe}}V$ равновесий (Рис. 2.4) в двухзонных печах сопротивления с контролируемым профилем распределения температуры и поддержанием температур с точностью 1 К.

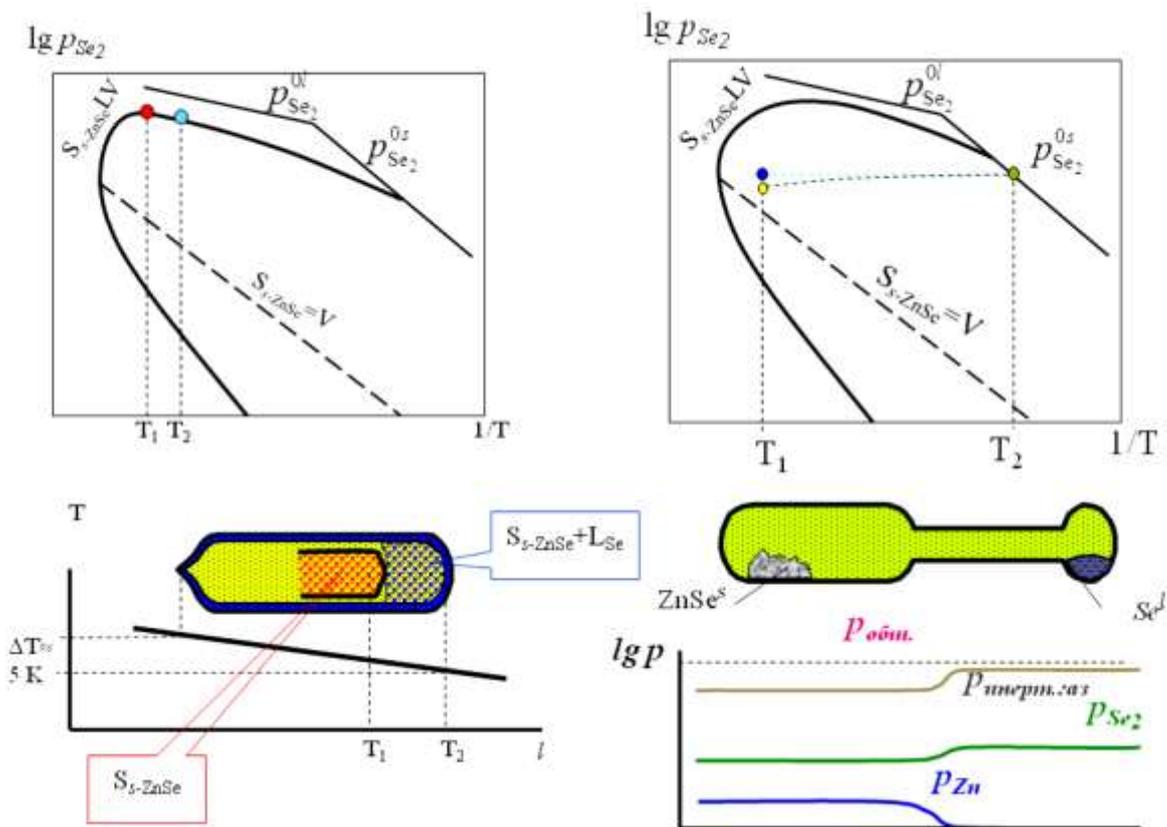


Рис. 2.4. Схема синтеза нестехиометрических препаратов в условиях моновариантного $S_{s-ZnSe}L_{(Se)}V$ (слева) и бивариантного $S_{s-ZnSe}V$ (справа) равновесий.

Для преодоления пересублимации препарата в процессе отжига поддерживали температуру на носике ампулы незначительно выше, чем на стаканчике (5–7 К).

В случае синтеза нестехиометрических препаратов $s-ZnSe$ в условиях моновариантного равновесия $S_{s-ZnSe}L_{(Se)}V$ синтезируемый препарат пространственно изолировали от гетерофазной смеси, которая определяла условия моновариантного равновесия, чтобы жидкая фаза не попадала в препарат. Перегрев препарата $s-ZnSe$ на 3–5 К относительно температуры смеси $S_{s-ZnSe}L_{(Se)}$ не приводил к значительному отличию состава препарата от истинно равновесного значения.

При синтезе в условиях бивариантного равновесия $S_{s-ZnSe}V$ ампулу заполняли Ar, давление которого было намного больше парциальных давле-

ний цинка и селена. Это способствовало подавлению массопереноса Zn от горячей к холодной части ампулы и выравниванию парциального давления пара селена над чистым компонентом Se и над соединением ZnSe [1].

В настоящей работе при расчете парциальных давлений паров компонентов в процессе синтеза нестехиометрических фаз использовали информацию о константах равновесия между различными молекулярными формами (табл. 2.4), а также сведения о константах диссоциации ZnSe (табл. 2.5) на том основании, что их степень диссоциации в паровой фазе при температурах проведения экспериментов близка к 95% [101,102]. Давление пара над твердым *s*-ZnSe рассчитывали, исходя из механической устойчивости замкнутой системы, решая уравнение (2.1) относительно p_{Se_2} .

$$(K_{diss}/p_{Se_2}^{1/2} + p_{Se_2} + \sum_{i=1, i \neq 2}^8 (K_i \cdot p_{Se_2})^{2/i})_{T_1} = (\sum_{i=1}^8 p_{Se_i}^{0l})_{T_2} \quad (2.1)$$

где K_{diss} – константа диссоциации твердого селенида цинка по реакции $ZnSe^s \rightarrow Zn^v + \frac{1}{2}Se_2^v$; $p_{Se_i}^{0l}$ – парциальное давление пара *i*-ой молекулы селена над чистым жидким селеном при температуре T_2 ; K_i – константа равновесия между *i*-ой молекулой и молекулой Se_2 в паровой фазе при температуре T_1 .

Таблица 2.4 – Термодинамические характеристики селена [103]

Компонент	$\lg P_{Sex}^0 = -A/T+B$		$\lg K_{Sex} = -A'/T+B'$	
	A	B	A'	B'
Se	11824	6,034	-	-
Se ₂	6311	6,308	17337	5,760
Se ₃	7692	6,643	27780	11,459
Se ₄	7640	6,882	39656	17,454
Se ₅	4844	4,078	54276	26,092
Se ₆	4287	3,554	66657	32,650
Se ₇	4215	3,095	78553	39,143
Se ₈	3875	2,517	90717	45,755

Паровая фаза селена имеет сложный многокомпонентный состав. В

интервале температур 800 – 1200 К, при которых проводили синтезы нестехиометрических фаз над жидким селеном, в газовой фазе в основном доминируют молекулы Se₂. Поэтому в расчете давлений пара селена над чистым жидким селеном принимали уравнение (2.2) [40].

$$\lg(\sum_{i=1}^8 p_{Se_i}^{ol})_{T_2} \approx \lg(p_{Se_2}^{ol})_{T_2} = -\frac{7712}{T_2} + 19,346 - 1,7055 \ln T_2 \quad (2.2)$$

При данной температуре T₁ температуру T₂ варьировали в определенном интервале. Максимальное значение T₂ соответствует температуре, при которой давление насыщенного пара селена равно давлению селена в условиях моновариантного равновесия S_{s-ZnSe}L_(Se)V. А минимальная температура T₂ определяется как температура, при которой давление насыщенного пара селена достигает давления пара селена над конгруэнтным сублимирующим ZnSe при T₁ (Рис. 2.5) [104].

Таблица 2.5 - Константа диссоциации s-ZnSe: $\lg K_{\text{diss}} [\text{Па}^{3/2}] = \frac{A}{T} + B$

Интервал температур, К	A	B	Ссылка
1000 – 1200	-37100±1400	19,3	[105]
900 – 1140	-39978	22,373	[106]

После отжига ампулы быстро сбрасывали в ведро с ледяной водой, чтобы закалить установившееся высокотемпературное равновесие [1]. В процессе закалки требовалось только сохранить избыточный компонент в объеме кристалла, поскольку для его определения методом «извлечения» (в раздел 2.3) не имеет значения тип дефектов, которые образует избыточный компонент и в каком состоянии будет избыточный компонент в охлажденном («закаленном») образце [24].

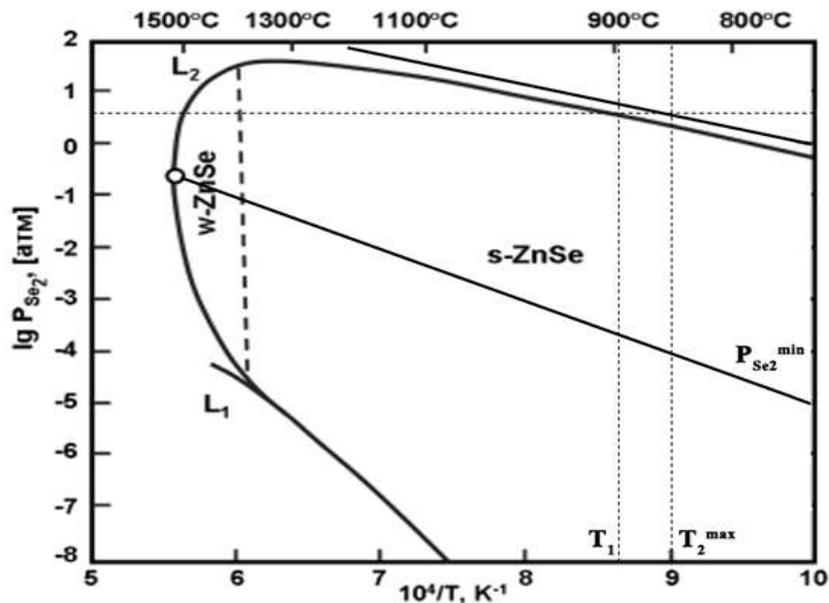


Рис. 2.5. P_{Se_2} – T проекция система Zn – Se по данным [14,15,16,17,40].

2.3 Методика «извлечения» избыточного компонента из нестехиометрических препаратов на основе $s\text{-ZnSe}^2$

Подготовку ампулы для «извлечения» проводили по методике, описанной в разделе 2.2.

Образцы препаратов $s\text{-ZnSe}$ массой от 1,0000 г до 2,0000 г измельчали в атмосфере аргона марки «ВЧ» в агатовой ступке до получения частиц размером 50 ± 20 мкм. Порошковую пробу взвешивали на электронных весах CCS Services SA с точностью 0,0001 г и загружали в ампулу через кварцевую воронку, не допуская оседания порошка на внутренние стенки ампулы при загрузке.

Ампулы с анализируемым препаратом откачивали до давления остаточных газов $< 10^{-2}$ Па и отпаивали. После чего ампулы ставили в вертикальную двухзонную печь сопротивления для проведения высокотемпературного отжига (Рис. 2.6). В процессе отжига препарат находится при тем-

² Теоретическая составляющая метода извлечения опубликована в статье I.Avetissov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, Tran Khanh Universal approach for nonstoichiometry determination in binary chemical compounds

температуре извлечения ($T^{\text{извл.}}$), а извлекаемый избыточный компонент конденсируется в «холодной» части ампулы. Затем ампулу охлаждали до комнатной температуры, вскрывали и проводили количественное определение состава конденсата методом ИСП-МС (NexION 300D, Perkin Elmer Inc.) с пределом обнаружения 1×10^{-8} г/мл по селену и 2×10^{-8} г/мл по цинку.

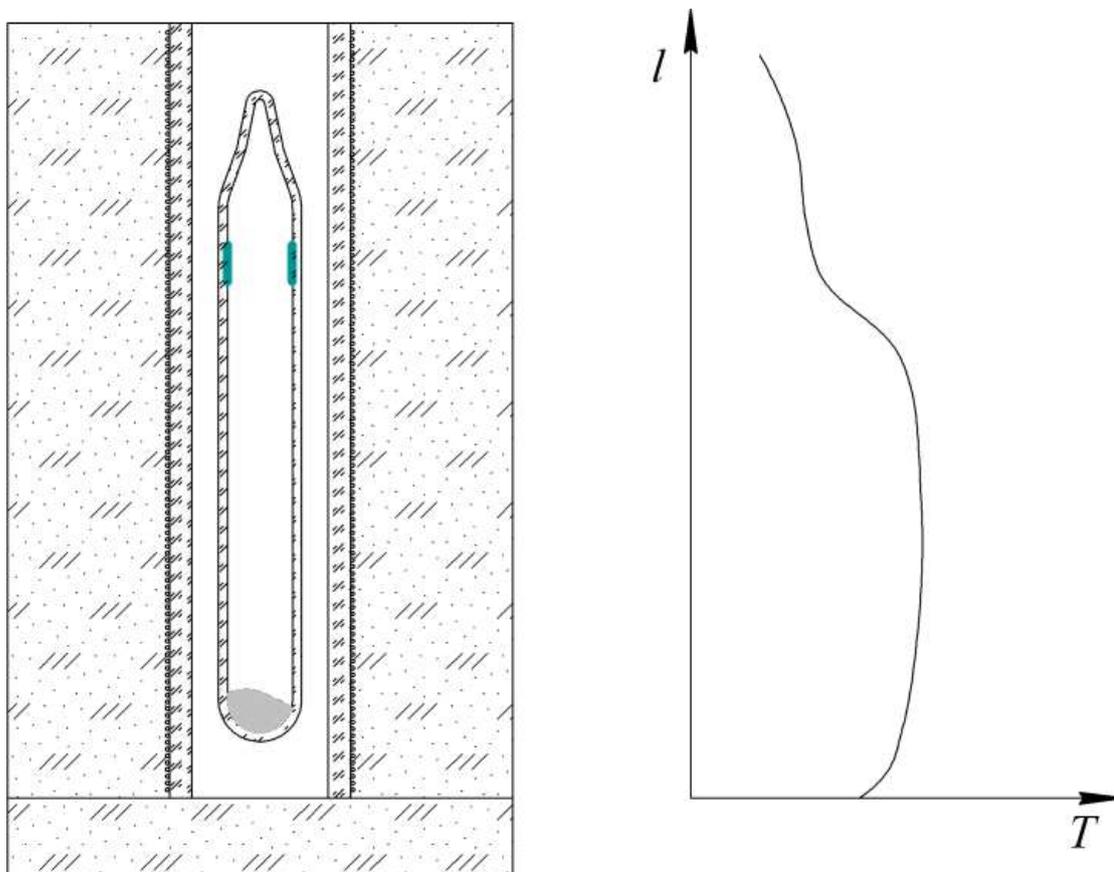


Рис. 2.6. Аппаратная схема и температурный профиль для метода извлечения.

Режим отжига препаратов для определения количества сверхстехиометрического цинка в нестехиометрических препаратах ZnSe методом «извлечения» был ранее разработан на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева [35].

Режим извлечения избыточного селена для нестехиометрических препаратов s -ZnSe определяли в данной работе. Выбор условий отжига заключается в том, что при определенной температуре $T^{\text{извл.}}$ относительное количество извлеченного селена ($\Delta x_{\text{Se}}^{\text{извл.}}$) стремится к определенному значению в пределах погрешности определения с изменением парциального давле-

ния его пара. Для этого нужно изучить зависимости ($\Delta x_{Se}^{извл.}$) от времени отжига и от парциального давления селена при фиксированной температуре $T^{извл.}$. Температура $T^{извл.}$ была выбрана на основании ранее установленных оптимальных режимов по извлечению сверхстехиометрического компонента из соединений типа $A^{II}B^{VI}$ [35,104,107,108].

Таблица 2.6 - Результаты определения концентрации избыточного селена в *s*-ZnSe при различном времени отжига

T_1	T_2	τ	m_{ZnSe}	m_{Zn}	m_{Se}	$X_{Se}^{изб.}$
К	К	ч	г	мкг	мкг	$\frac{\text{моль изб. Se}}{\text{моль ZnSe}}$
773	573	1	1,3331	1,25±0,06	10,44±0,56	$(1,22±0,07) \cdot 10^{-5}$
773	572	4	1,5764	2,05±0,07	14,68±0,89	$(1,42±0,09) \cdot 10^{-5}$
775	570	8	1,3640	2,09±0,07	14,84±1,32	$(1,65±0,17) \cdot 10^{-5}$
771	573	16	1,5043	2,94±0,12	19,47±1,04	$(1,93±0,11) \cdot 10^{-5}$
773	571	24	1,4279	0,75±0,18	15,23±1,84	$(1,83±0,21) \cdot 10^{-5}$
773	573	31	1,3318	0,76±0,16	18,32±1,75	$(2,39±0,21) \cdot 10^{-5}$
772	574	66	1,3410	1,29±0,09	32,50±1,95	$(4,22±0,25) \cdot 10^{-5}$
773	572	144	1,4729	0,86±0,10	30,87±0,98	$(3,70±0,11) \cdot 10^{-5}$

m_{ZnSe} – масса нестехиометрического препарата *s*-ZnSe; m_{Zn} и m_{Se} – масса цинка и селена в конденсате после извлечения, соответственно; $X_{Se}^{изб.}$ - концентрация сверхстехиометрического селена в нестехиометрическом *s*-ZnSe.

Анализ полученных данных по зависимости концентрации избыточного селена от длительности отжига (табл. 2.6) показал, что при времени $\tau \geq 66$ часов относительное количество «извлеченного» селена становилось неизменным (Рис. 2.7).

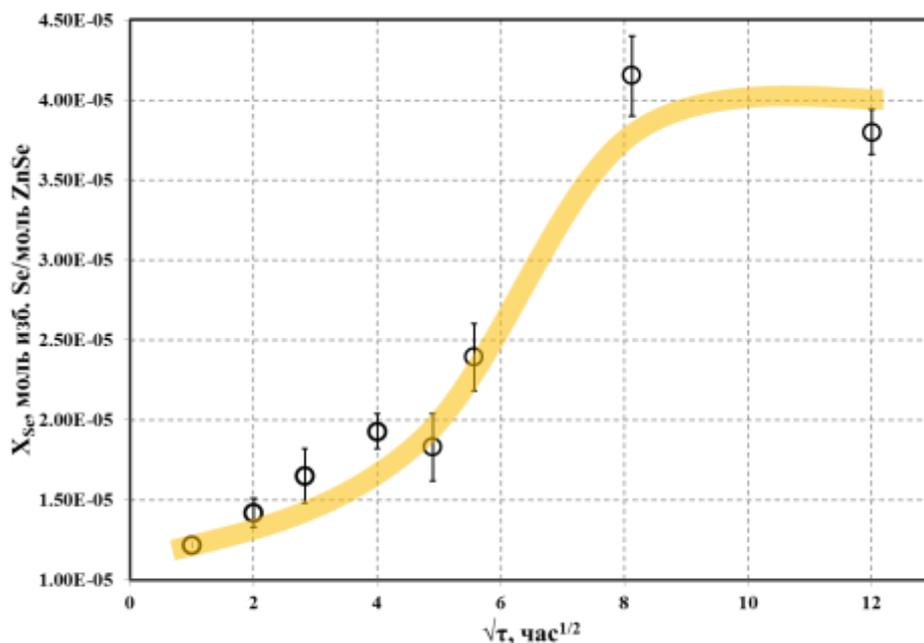


Рис. 2.7. Зависимость относительного количества «извлеченного» селена от длительности отжига при $T^{извл.} = 773$ К и $P_{общ.} = 29,6$ Па.

Зависимость количества извлеченного селена от парциального давления его пара исследовали так: варьировали температуру «холодного» конца в интервале 434 – 670 К при поддержании $T^{извл.} \sim 773$ К (табл. 2.7).

Таблица 2.7 - Результаты определения концентрации избыточного селена в s-ZnSe при различном давлении пара селена

T_1	T_2	$P_{общ.}$	m_{ZnSe}	m_{Se}	m_{Zn}	X
К	К	Па	г	мкг	мкг	$\frac{\text{моль изб. Se}}{\text{моль ZnSe}}$
771	670	418,67	1,0575	12,16±1,23	0,98±0,10	$(1,90±0,19) \cdot 10^{-5}$
777	633	164,15	1,2734	8,49±0,84	1,33±0,11	$(0,99±0,10) \cdot 10^{-5}$
765	587	45,29	1,3097	40,95±3,51	0,38	$(5,65±0,49) \cdot 10^{-5}$
773	547	12,77	1,7065	87,59±8,40	1,89±0,13	$(9,14±0,88) \cdot 10^{-5}$
769	434	0,04	1,4629	64,34±6,27	1,77±0,16	$(7,77±0,76) \cdot 10^{-5}$

По результатам исследований установлено, что относительное количество «извлеченного» селена оставалось постоянным при давлениях его пара менее 12 Па (Рис. 2.8).

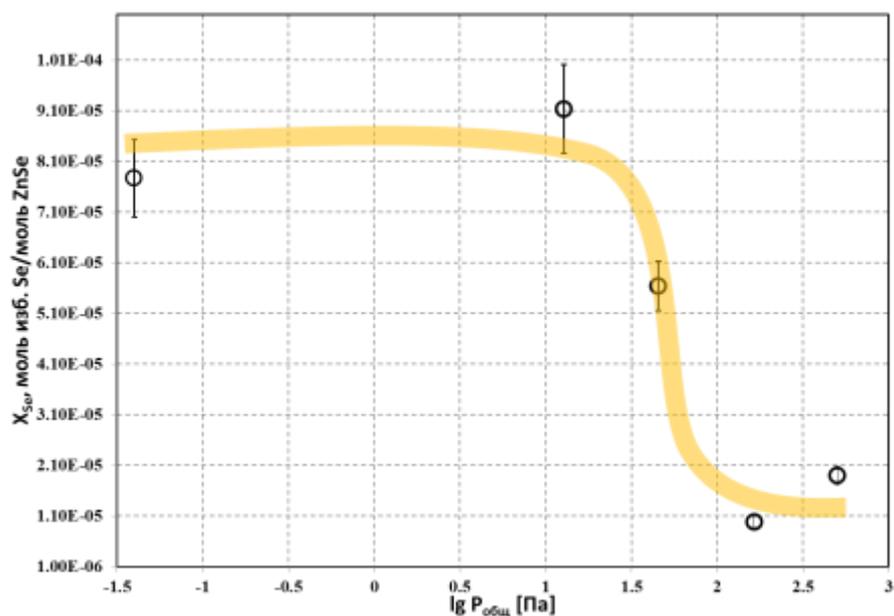


Рис. 2.8. Зависимость относительного количества извлеченного селена от давления пара селена при $T^{\text{извл.}} = 773 \text{ K}$ и $\tau = 70$ часов.

Установлено, что окончательный режим извлечения избыточного селена из *s*-ZnSe составил: $T^{\text{извл.}} = 773 \text{ K}$, давление пара селена менее 12 Па, время извлечения 70 часов.³

2.4 Методы определения примесей и количественного определения состава конденсата

2.4.1 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой является универсальным методом современной аналитической химии, используемым для определения химических элементов и их изотопов в различных объектах, на уровне до 10^{-9} – 10^{-12} мас.%. В качестве источника ионизации вещества в методе применяется индуктивно-связанная аргоновая плазма, образующиеся ионы разделяются в электромагнитном поле спектрометра в зависимости от отношения массы к заряду частицы.

³ Методические детали разработки способа определения сверхстехиометрического компонента в бинарных соединениях были использованы в проекте RFMEFI57714X0146 для разработки методики определения нестехиометрии в высокочистом триоксиде молибдена.

Вскрытие пробы селенида цинка массой 150-200 мг (растворение) проводили в 5 мл азотной кислоты, очищенной с помощью системы поверхностной перегонки кислот Bergof (Germany) и имеющей чистоту 99,9999 мас.% (по 68 элементам). После чего пробу разбавляли в 100 раз водой 99,9999997 мас.%, очищенной системой AquaMax-Ultra 370 Series, (Young Lin Instruments, Южная Корея). Одновременно в пробу вводили внутренний стандарт In в количестве, которое обеспечивало конечную концентрацию In в растворе 20×10^{-9} г/мл.

Измерения проводили в помещении лабораторного типа при температуре окружающей среды $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ и другими климатическими условиями, соответствующими требованиями ГОСТ 12997-76 на приборе NexION 300D ICP-MS производства компании Perkin Elmer (США).

Измерения концентрации примесей в растворной пробе проводили в коллизионном режиме (KED), позволяющем устранять интерференции полиатомных ионов.

Условия измерения приведены в таблице 1.

Таблица 2.8 - Условия проведения анализа и инструментальные параметры МС-ИСП

Тип распылителя	концентрический (Майнхарда), PFA
Распылительная камера	двухпроходная камера Скотта, PFA
Потоки аргона, л/мин	
через распылитель	0,96
плазмообразующий	15
вспомогательный	1,2
Мощность генератора, Вт	1450
Поток коллизионного газа (He), л/мин	4,6
Число циклов сканирования	10

Для калибровки прибора использовали мультистандартный раствор (Li, Be, Na, Mg, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Cd, In, Cs,

Ba, Tl, Pb, Bi и U) с концентрацией 10 мкг /мл производства PerkinElmer Inc.

По данной методике проводили анализ концентрации 68 примесных элементов с использованием метода TotalQuant (Приложение 1).

Обработку и вывод сигналов, регистрируемых детектором, выполняли с использованием стандартного программного обеспечения от NexION фирмы Perkin Elmer, предназначенных для решения разных аналитических или исследовательских задач.

2.4.2 Вторичная ионная масс-спектрометрия

Вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС) - метод химического анализа поверхности, основанный на ионизации молекулярных или атомных монослоев посредством бомбардировки вещества сфокусированным пучком ионов (как правило, Xe^+ , Cs^+ или Ga^+) с энергией до нескольких кэВ и последующим разделением вторичных ионов на масс-спектр. Принципиальная схема работы ВИМС приведена на Рис. 2.9.

В настоящей работе с помощью ВИМС проводили анализ содержания примесей C, N, F, P, S и Cl в кристаллических препаратах селенида цинка. Для проведения анализа порошковую пробу, используя тефлоновый микрошпатель, помещали на поверхность проводящей липкой ленты. Препарат распределяли по всей поверхности проводящей липкой ленты и прижимали микрошпателем, для надежного приклеивания препарата. Слабо закрепленные порошинки стряхивали, во избежании их неконтролируемого уноса в вакуумной камере прибора. В случае анализа монокристаллических препаратов непосредственно перед загрузкой в камеру делали свежий скол и фиксировали образец с помощью проводящей графитовой ленты на держатель.

Измерения проводили на приборе MiniSIMS (MillBROOK, Великобритания) с время-пролетным масс-анализатором. Ионную бомбардировку образца проводили Ga пушкой при ускоряющем напряжении 5 кэВ. Масс-

спектр снимали в диапазоне от 1 до 250 m/z для положительных ионов, и 1 до 150 m/z для отрицательных ионов.

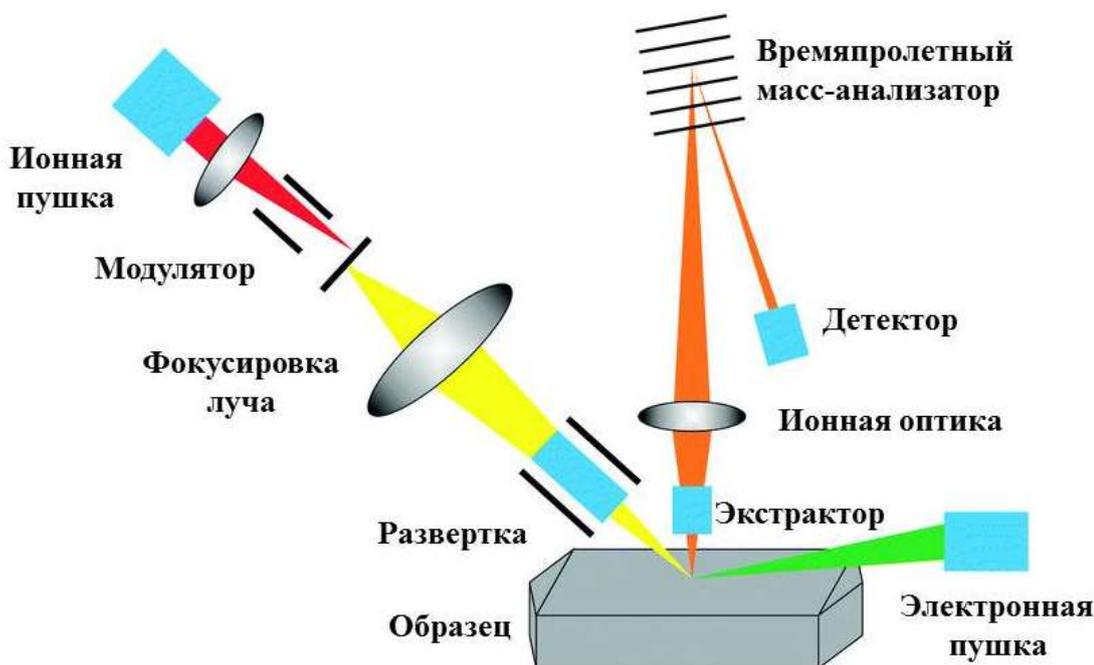


Рис. 2.9. Схема вторично ионного масс-спектрометра.

2.5 Измерения спектров фотолюминесценции

В настоящей работе для исследования фотолюминесценции использовали два вида спектрометров: спектрофлуориметр Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon, France), и спектрофотометрический комплекс Ocean Optics (Ocean Optics, USA).

Спектрофотометрический комплекс Ocean Optics был оснащен спектрофотометром QE65000 (HSR4000) с дифракционной решеткой ($\lambda=328,0-1112,3$ с шагом 0,78 нм), системой оптических волноводов, независимыми источниками возбуждения с лазерными диодами, ячейками для съемки проходящего, отраженного, рассеянного излучений. Регистрация проводилась детектором на основе двумерной ПЗС-матрицы размером 1044×64 пикселей с покадровым переносом (FFT-CCD) Hamamatsu S7031-1006. Отношение сигнал/шум > 1000:1. Система оптических волноводов позволяла конфигурировать спектрометр под нестандартные ячейки и проводить

съемку, как в режиме сбора сгенерированного излучения (люминесценции) под заданным углом с применением стандартных ячеек, так и в режиме обратного отражения, собирая сгенерированное излучение под углом 180 градусов к падающему («backscattering mode»).

Спектры люминесценции исследовали с помощью спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon) с двойной монохроматизацией как возбуждающего, так и сгенерированного излучений в диапазоне длин волн от 380 до 800 нм с регулируемым шагом от 0,025 до 10 нм. Возбуждение люминесценции проводили как импульсным диодом ($\lambda=377$ нм, $\Delta\tau=1.5$ нс), так и ксеноновой лампой Xenon 450W Ushio UXL-450S/O lamp. Съемку проводили при комнатной температуре. Кристаллические препараты, представляющие собой полированные пластины ZnSe размером $5\times 5\times 2$ мм³ и порошкообразные препараты ZnSe, наносили на стеклянную подложку с графитовой пленкой для электронной микроскопии и помещали в камеру спектрофлуориметра. Обработку спектров проводили с помощью программного комплекса OriginPro 8 SR4. Для анализа характеристик пиков люминесценции использовали процедуру Fit Multiple Peak.

2.6 Измерения спектров пропускания в видимой области

Спектры пропускания пленочных образцов измеряли с помощью UV/VIS спектрофотометра UNICO 2800 (Unico Corp., USA) в диапазоне длин волн 190-1100 нм. Для получения сопоставимых результатов, с учетом большого диаметра анализируемого пучка света и различной площади образцов, была сконструирована и изготовлена ячейка с диафрагменным отверстием. Исследуемый образец размещался с обратной стороны таким образом, чтобы полностью перекрывалось отверстие. Анализируемый пучок света проходил через фиксированную площадь образца, равную диаметру диафрагменного отверстия. Для получения истинного спектра образца из измеренного спектра вычитали «холостой» спектр лампы прибора,

измеренный на ячейке без образца (Рис. 2.10).

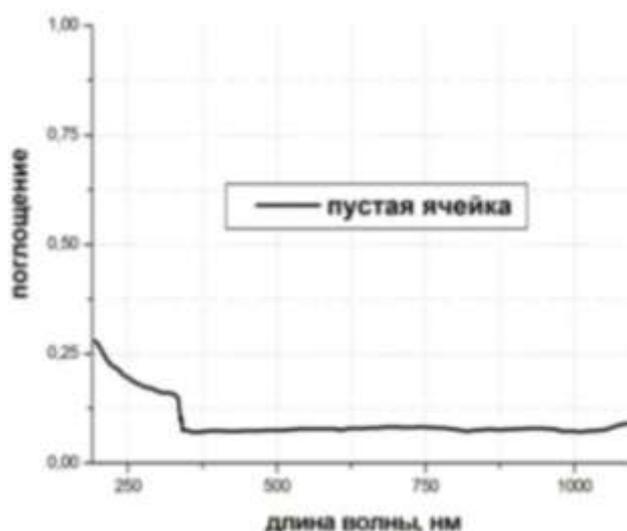


Рис. 2.10. Спектр поглощения пустой ячейки.

Величину поглощения рассчитывали по следующим формулам:

$$D(\text{см}^{-1}) = \frac{\ln\left(\frac{I_{\text{яч}}}{I_{\text{обр}}}\right)}{d} \quad \text{или} \quad D(\text{см}^{-1}) = \frac{Abs_{\text{обр}} - Abs_{\text{яч}}}{d} \quad (2.3)$$

где $I_{\text{обр}}$ - световой поток, прошедший через ячейку с образцом,

$I_{\text{яч}}$ - световой поток, прошедший через пустую ячейку;

$Abs_{\text{обр}}$ - поглощение образца ($Abs_{\text{обр}} = -\ln(I_{\text{обр}})$);

$Abs_{\text{яч}}$ - поглощение пустой ячейки ($Abs_{\text{яч}} = -\ln(I_{\text{яч}})$);

d - толщина образца, см;

D - поглощение, см^{-1} .

2.7 Анализ морфологии и состава поверхности методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с рентгенофлуоресцентной спектроскопией⁴

Анализ поверхности препаратов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (VEGA-3 LMU, Tescan Orsay Holding) в режиме

⁴ Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

отраженных (BSE) и вторичных электронов (SEM). Ускоряющее напряжение подбирали в интервале 10-30 кВ. Элементый состав определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии в режиме энергодисперсионного анализа с помощью анализатора INCA Energy 3D-MAX (Oxford Instruments) в диапазоне энергий 0-20 кэВ с разрешением 1 эВ. Диапазон определяемых элементов от В до U.

2.8 Методика измерения эффекта Холла и вольт – амперных характеристик образцов

Измерения эффекта Холла и вольт – амперных характеристик тонких пленок проводили на установке УТ – 7712, предназначенной для измерения параметров полупроводников с сопротивлением больше 10^{14} Ом \times см. Для измерения параметров высокоомных объектов использовался электрометр УТ – 701 с входным сопротивлением $> 10^{15}$ Ом. Подробное описание установки приведено в работе [79]⁵.

⁵ Автор выражает благодарность д.т.н. Леоновичу Б.Н. за помощь в проведении измерения эффекта Холла высокоомных пленочных образцов.

3. ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕЛЕНИДА ЦИНКА

3.1 Нестехиометрия селенида цинка

Результаты определения границы области гомогенности $s\text{-ZnSe}$ в условиях моновариантного равновесия $S_{s\text{-ZnSe}}L_{(\text{Se})}V$ в интервале температур 850-1173 К (табл. 3.1) показали, что при увеличении температуры от 850 К до 1173 К концентрация избыточного селена возрастает более чем в 7 раз с $(5.29 \pm 0.18) \times 10^{-5}$ до $(37.65 \pm 0.87) \times 10^{-5}$ моль изб. Se/моль ZnSe.

Таблица 3.1– Отклонение от стехиометрии в нестехиометрических препаратах $s\text{-ZnSe}$, синтезированных в условиях моновариантного равновесия $S_{s\text{-ZnSe}}L_{(\text{Se})}V$

Синтез		Анализ			$X_{Se}^{изб.}$ моль изб. Se/моль ZnSe
Т К	Время ч	m_{ZnSe} г	m_{Zn} мкг	m_{Se} мкг	
1173	120	0,8626	1,43±0,03	179,36±4,15	$(37,65 \pm 0,87) \times 10^{-5}$
1127	120	1,4694	0,38±0,01	91,69±2,27	$(11,40 \pm 0,28) \times 10^{-5}$
1078	144	1,6167	0,40±0,03	84,08±3,19	$(9,45 \pm 0,36) \times 10^{-5}$
977	144	0,7800	0,11±0,02	31,13±0,95	$(7,27 \pm 0,22) \times 10^{-5}$
963	144	0,7782	0,41±0,04	30,48±0,41	$(7,05 \pm 0,09) \times 10^{-5}$
879	144	0,8429	0,14±0,04	29,21±1,25	$(6,30 \pm 0,26) \times 10^{-5}$
850	144	1,2463	0,10±0,03	36,18±1,53	$(5,29 \pm 0,18) \times 10^{-5}$

В таблице 3.1 m_{ZnSe} – масса нестехиометрического препарата $s\text{-ZnSe}$; m_{Zn} и m_{Se} – масса цинка и селена в конденсате после извлечения, соответственно; концентрация сверхстехиометрического (избыточного) селена в $s\text{-ZnSe}$ рассчитывается по формуле

$$X_{Se}^{изб.} = \frac{m_{Se}/M_{Se} - m_{Zn}/M_{Zn}}{m_{ZnSe}/M_{ZnSe}} \quad (3.1)$$

где: M_{Se} , M_{Zn} , M_{ZnSe} – молекулярные массы цинка, селена и селенида цинка, соответственно.

Установлено, что область гомогенности ZnSe включает в себя стехиометрический состав. При этом солидус носит ретроградный характер как со стороны избытка Zn [109], так и Se (Рис. 3.1).

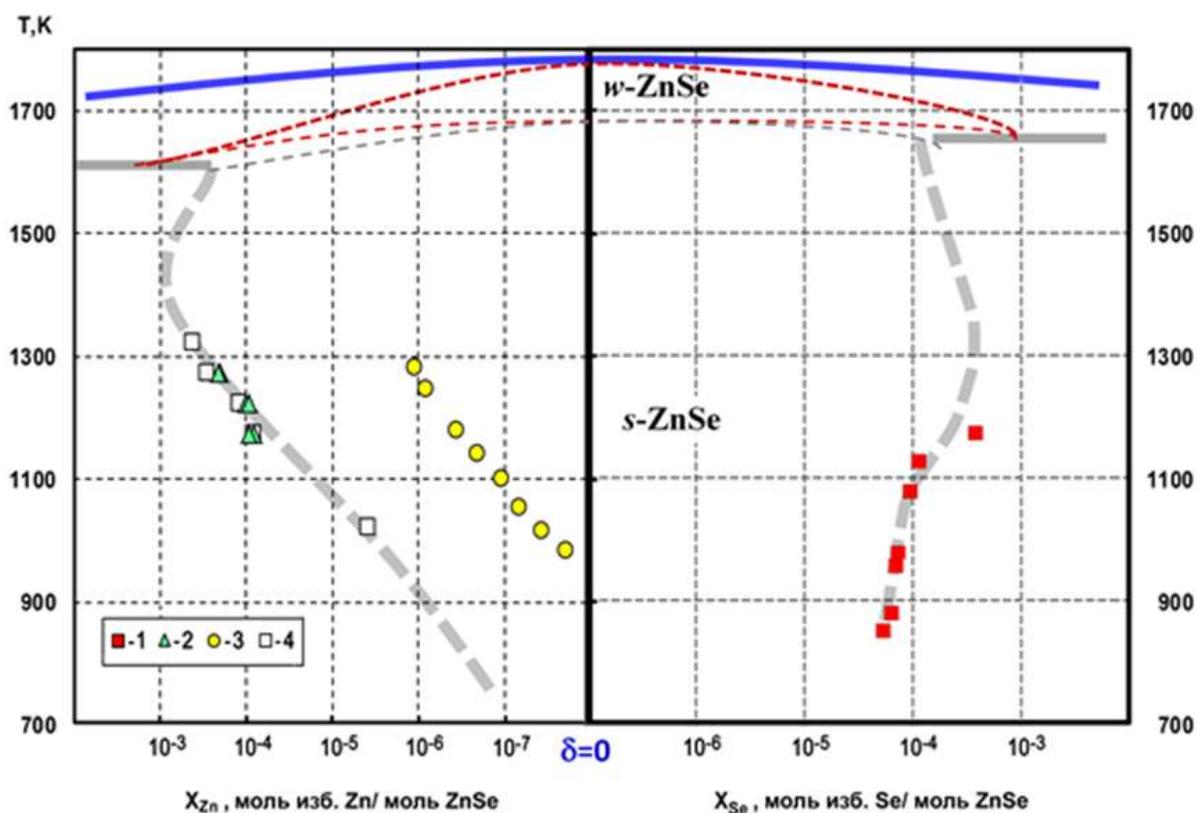


Рис. 3.1. Область гомогенности селенида цинка, со предполагаемой схемой 3С – 2Н полиморфного перехода [30]: 1 – наши данные, 2 – [35], 3 – [27], 4 – [9].

Растворимость сверхстехиометрического селена в селениде цинка при изменении его парциального давления $lgX_{Se} = f(P_{Se_2})$ исследовали, синтезируя препараты $s\text{-ZnSe}$ в условиях бивариантного равновесия $S_{s\text{-ZnSe}}V$ при температурах 963 К, 1078 К и 1173 К (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Растворимость сверхстехиометрического селена в s-ZnSe в условиях бивариантного равновесия $S_{s-ZnSe} V$

T_{ZnSe}	P_{Se_2}	m_{ZnSe}	m_{Zn}	m_{Se}	$X_{Se}^{эксп.}$	$X_{Se}^{расч.}$	$[(V_{Zn})_2^x]$	$[(V_{Zn})_4^x]$	$[(V_{Zn})_8^x]$	$\frac{X_{Se}^{эксп.} - X_{Se}^{расч.}}{X_{Se}^{расч.}}$
К	Па $\times 10^{-5}$	г	мкг	мкг	моль изб. Se / моль ZnSe					%
1173	1,73	1,1275	0,29 \pm 0,02	3,46 \pm 0,19	(5,04 \pm 0,27) $\times 10^{-6}$	4,26 $\times 10^{-6}$		0,80 $\times 10^{-11}$	0,53 $\times 10^{-6}$	15,5
	2,39	1,2317	0,44 \pm 0,02	6,90 \pm 0,41	(9,45 \pm 0,56) $\times 10^{-6}$	15,3 $\times 10^{-6}$		1,51 $\times 10^{-11}$	1,92 $\times 10^{-6}$	-62,2
	2,75	0,7147	0,33 \pm 0,03	9,71 \pm 0,69	(23,8 \pm 1,60) $\times 10^{-6}$	26,9 $\times 10^{-6}$		2,00 $\times 10^{-11}$	3,36 $\times 10^{-6}$	-12,9
	5,01	0,8626	1,43 \pm 0,03	179,36 \pm 4,15	(376,5 \pm 8,70) $\times 10^{-6}$	297 $\times 10^{-6}$		6,66 $\times 10^{-11}$	37,2 $\times 10^{-6}$	20,9
1127	2,54	1,4694	0,38 \pm 0,01	91,69 \pm 2,27	(114,0 \pm 2,80) $\times 10^{-6}$	90,0 $\times 10^{-6}$	22,1 $\times 10^{-6}$	3,54 $\times 10^{-11}$	5,73 $\times 10^{-6}$	21,0
1078	0,10	1,0123	2,70 \pm 0,10	4,90 \pm 0,50	(2,96 \pm 0,50) $\times 10^{-6}$	3,18 $\times 10^{-6}$	1,59 $\times 10^{-6}$		4,37 $\times 10^{-11}$	-7,35
	0,17	1,0561	3,57 \pm 0,14	6,73 \pm 0,51	(4,19 \pm 0,59) $\times 10^{-6}$	5,12 $\times 10^{-6}$	2,56 $\times 10^{-6}$		2,95 $\times 10^{-10}$	-22,3
	0,17	1,4674	3,35 \pm 0,16	8,89 \pm 1,62	(6,04 \pm 1,78) $\times 10^{-6}$	5,12 $\times 10^{-6}$	2,56 $\times 10^{-6}$		2,95 $\times 10^{-10}$	15,2
	0,38	1,2174	2,91 \pm 0,12	15,42 \pm 0,91	(17,9 \pm 1,20) $\times 10^{-6}$	11,5 $\times 10^{-6}$	5,72 $\times 10^{-6}$		7,36 $\times 10^{-9}$	35,6
	0,51	1,0954	3,28 \pm 0,08	15,26 \pm 1,14	(18,9 \pm 1,70) $\times 10^{-6}$	15,7 $\times 10^{-6}$	7,74 $\times 10^{-6}$		2,47 $\times 10^{-8}$	16,8
	1,61	1,6167	0,40 \pm 0,03	84,08 \pm 3,19	(94,5 \pm 3,60) $\times 10^{-6}$	68,5 $\times 10^{-6}$	24,4 $\times 10^{-6}$		2,45 $\times 10^{-6}$	27,5
977	0,52	0,7800	0,11 \pm 0,02	31,13 \pm 0,95	(72,7 \pm 2,20) $\times 10^{-6}$	62,4 $\times 10^{-6}$	30,1 $\times 10^{-6}$		0,28 $\times 10^{-6}$	14,2
963	0,12	1,0163	0,12 \pm 0,02	8,62 \pm 0,50	(15,2 \pm 0,80) $\times 10^{-6}$	16,6 $\times 10^{-6}$	8,31 $\times 10^{-6}$			-8,46
	0,19	1,2388	3,49 \pm 0,28	21,80 \pm 0,35	(26,0 \pm 0,20) $\times 10^{-6}$	26,7 $\times 10^{-6}$	13,3 $\times 10^{-6}$			-2,88
	0,27	1,0312	0,15 \pm 0,02	21,45 \pm 0,38	(37,7 \pm 0,60) $\times 10^{-6}$	37,8 $\times 10^{-6}$	18,9 $\times 10^{-6}$			-0,12
	0,30	1,1401	0,21 \pm 0,05	28,95 \pm 0,52	(46,0 \pm 0,70) $\times 10^{-6}$	42,3 $\times 10^{-6}$	21,1 $\times 10^{-6}$			8,01
	0,42	0,7782	0,41 \pm 0,04	30,48 \pm 0,41	(70,5 \pm 0,90) $\times 10^{-6}$	60,2 $\times 10^{-6}$	30,1 $\times 10^{-6}$			14,6
879	0,10	0,8429	0,14 \pm 0,04	29,21 \pm 1,25	(63,0 \pm 2,60) $\times 10^{-6}$	56,4 $\times 10^{-6}$	28,2 $\times 10^{-6}$			10,5
850	0,06	1,2463	0,10 \pm 0,03	36,18 \pm 1,53	(52,9 \pm 1,80) $\times 10^{-6}$	54,2 $\times 10^{-6}$	27,1 $\times 10^{-6}$			-2,40

Примечание: $X_{Se}^{эксп.} = \frac{m_{Se}/M_{Se} - m_{Zn}/M_{Zn}}{m_{ZnSe}/M_{ZnSe}}$ и $X_{Se}^{расч.} = \sum_{n=1}^k 2n \cdot [(V_{Zn})_{2n}^x]$ – расчетное значение нестехиометрии по уравнению (3. 3)

На изотермических зависимостях растворимости Se в *s*-ZnSe (Рис. 3.2) точки при максимальных давлениях $P_{Se_2}^{max}$ характеризуют растворимость сверхстехиометрического селена в условиях моновариантного равновесия $S_{s-ZnSe}L_{(Se)}V$.

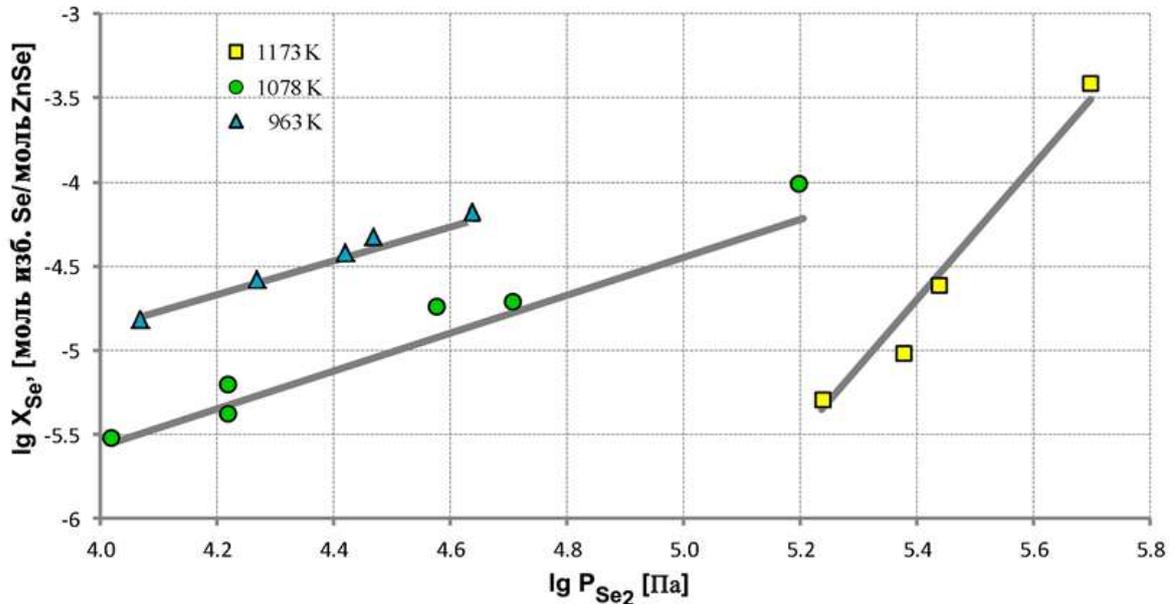
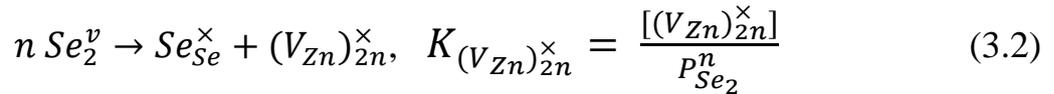


Рис. 3.2. Изотермические зависимости растворимости избыточного селена в селениде цинка от давления пара селена: точки – экспериментальные данные, линии – расчет по уравнению (3.3).

Нам не удалось измерить концентрацию свободных носителей заряда в «закаленных» монокристаллических препаратах, синтезированных параллельно с порошкообразными препаратами при пределе обнаружения электрофизических измерений 10^{12} см^{-3} , что соответствует концентрации нестехиометрического селена на уровне 10^{-11} моль изб. Se/моль ZnSe. Поэтому мы пришли к выводу, что в интервале температур 963 – 1173 К и давлений P_{Se_2} 1.05×10^4 – 5.01×10^5 Па при растворении Se в нестехиометрическом *s*-ZnSe образуются преимущественно электронейтральные дефекты. Этот вывод не противоречит современным представлениям о дефектообразовании в нелегированном селениде цинка [5, с. 325-342]. По аналогии с другими соединениями $A^{II}B^{VI}$ [110] мы предположили, что при растворении селена в *s*-ZnSe наиболее вероятен вакансионный механизм дефекто-

образования согласно реакции (3.2).



где n может принимать значения $\frac{1}{2}, 1, 2, \dots, 4$, согласно квазихимической теории дефектообразования [1] и состава паровой фазы селена [103]

При этом концентрация избыточного селена $X_{Se}^{uzb.}$ в s -ZnSe определяется выражением:

$$X_{Se}^{uzb.} = \sum_{i=1}^k (2n_i \cdot P_{Se_2}^{n_i} \cdot \exp(-\frac{\Delta H_i}{RT} + \frac{\Delta S_i}{R})) \quad (3.3)$$

В уравнении (3.3) каждое слагаемое определяет концентрацию вакансионного дефекта i -ой степени ассоциации. Такие ассоциаты вакансий (кластеры) при приближении кристаллической фазы к максимальной температуре плавления приводят к полному разрушению кристалла и, в конечном итоге, к его плавлению. Данная гипотеза была впервые высказана Френкелем [111], и при изучении современных нестехиометрических фаз находит все большее экспериментальное подтверждение – для различных фаз исследователи фиксируют аномальное расширение области гомогенности непосредственно вблизи максимальной температуры плавления [108,112].

Анализ полученных данных по растворимости селена в s -ZnSe показал, что реакция (3.2) является экзотермической. Нам удалось адекватно описать все данные со средней относительной погрешностью по концентрации избыточного селена в 17 отн. % при условии образования двукратно, четырехкратно и восьмикратно ассоциированных вакансий. При этом степень ассоциации вакансий растет с повышением температуры и увеличением парциального давления пара селена. Для получения адекватного описания для ассоциированного дефекта $(V_{Zn})_2^{\times}$ были определены базовые значения энтальпии и энтропии образования ($\Delta H_{(V_{Zn})_2^{\times}} = -115,56$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S_{(V_{Zn})_2^{\times}} = -295,15$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) и инкременты, определяю-

щие приращение энтальпии и энтропии при увеличении размера ассоциата ($\delta h = -116,40$ кДж·моль⁻¹, $\delta s = -532,1$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) по уравнениям (3.4).

$$\Delta H_n = \Delta H_{(V_{Zn})_2^{\times}} + \delta h \cdot \frac{n-1}{n}; \quad \Delta S_n = \Delta S_{(V_{Zn})_2^{\times}} + \delta s \cdot \frac{n-1}{n} \quad (3.4)$$

Приращение происходит не прямо пропорционально, а по закону $\frac{n-1}{n}$ с нарастающим уменьшением по мере увеличения степени ассоциирования n (см. ур. (3.2)). Экспериментальные данные удалось адекватно описать, допустив, что по мере повышения температуры происходит увеличение размера кластера – степени ассоциации вакансий (Рис. 3.2, табл. 3.3). То есть при повышении температуры увеличивается степень разупорядочения в кристаллах, что согласуется с гипотезой Френкеля [111] о вакансионном механизме разупорядочения в кристаллах по мере приближения кристалла к плавлению. При этом под приближением к плавлению в данном случае следует понимать не только повышение температуры, но и продвижение системы от бивариантного равновесия к моновариантному. Особенно отчетливо это проявляется при $T = 1173$ К, когда при повышении давления пара селена и приближения системы к моновариантному равновесию доля восьмикратно ассоциированных дефектов ($n=4$) становится доминирующей (см. табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Термодинамические параметры реакций образования ассоциатов вакансий $(V_{Zn})_{2n_i}^{\times}$ при растворении Se в нестехиометрическом s -ZnSe при различных температурах.

T	$2n_1$	ΔH_1	ΔS_1	$2n_2$	ΔH_2	ΔS_2
К		кДж·моль ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		кДж·моль ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
963	2	-115,56	-295,15	-	-	-
1078	2	-115,56	-295,150	8	-202,86	-694,22
1173	4	-173,76	-561,19	8	-202,86	-694,22

Примечание: n_i – степень ассоциации вакансионных дефектов по уравнению (3.2)

С целью исследования влияния нестехиометрии ZnSe на его свойства были изучены спектры фотолюминесценции кристаллических препаратов ZnSe с различной нестехиометрией (Рис. 3.3). Спектры фотолюминесценции ZnSe измеряли при температуре 300 К по методике, описанной в разделе 2.5.

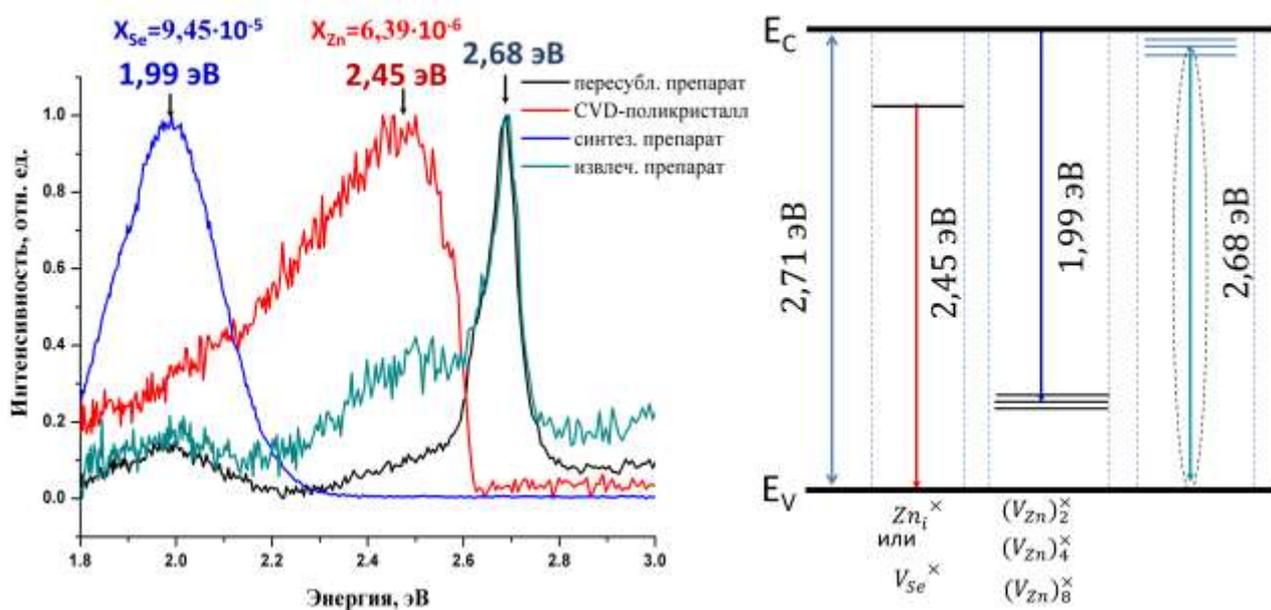


Рис. 3.3. Спектры фотолюминесценции кристаллических препаратов ZnSe с различной нестехиометрией при 300 К ($\lambda_{\text{возб.}} = 370$ нм).

Установлено, что пересублимированный и извлеченный препараты ZnSe характеризуются экситонным пиком (2,68 эВ). Наличие избыточного селена приводит к появлению полосы при 1,99 эВ, а избыточный цинк дает сложный спектр с основным максимумом при 2,45 эВ. При этом согласно данным анализа фотолюминесценции мы имели дело с обратимым процессом синтеза нестехиометрического препарата, когда после синтеза получали полосу 1,99 эВ, характеризующую избыток селена, а после процедуры «извлечения» возвращались к спектру с экситонным пиком, который указывал на то, что препарат имел состав близкий к стехиометрическому.

3.2 Исследование кристаллов ZnSe, выращенных в организациях Российской Федерации

3.2.1 Объекты исследования

В данной части работы исследовались свойства кристаллических препаратов, полученных в Институте химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН, ЗАО НИИ «Материаловедение» и НИТУ «МИСиС».

Для роста кристаллов ZnSe использовались два типа шихты. Первый тип шихты является поликристаллом, полученным методом многократной пересублимации в динамическом вакууме [113]. Второй тип шихты был получен методом CVD при различных соотношениях парциальных давлений Zn/H₂Se [114].

Кристаллы ZnSe, выращенные из паровой фазы

Монокристаллы ZnSe были выращены из паровой фазы методом Давыдова – Маркова в НИИ «Материаловедения» (г. Зеленоград) без контакта растущего кристалла со стенками ампулы (4) (Рис. 3.4). Суть метода состоит в том, что поликристаллы (5) конгруэнтно сублимировались из тигля (6) и конденсировались на затравке (8), размещенной на сапфировом пьедестале (9). При этом некоторая часть паровой фазы проскакивала через узкий щелевой зазор между пьедесталом и стенками ампулы в низкотемпературную зону реактора (10) и конденсировалась на стенках реактора в виде поликристаллического препарата.

Кристаллы ZnSe диаметром 50 мм и толщиной 20 мм были выращены в диапазоне температур 1320 – 1420 К со скоростью роста 0,05 – 0,1 мм/ч. Процесс роста проводили при постоянной температуре и под давлением Ar в течение 100 – 200 часов. Выращенные кристаллы охлаждались со скоростью 20 К/ч.

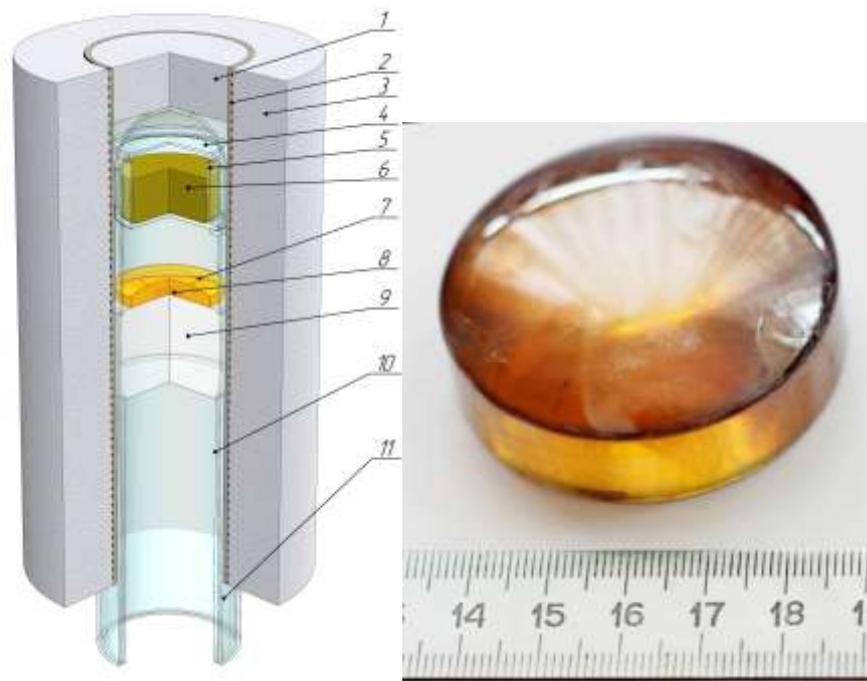


Рис. 3.4. Схема установки для роста кристаллов ZnSe методом Давыдова – Маркова: 1 – теплоизоляционная крышка, 2 – резистивная печь, 3 – теплоизоляция, 4 – стеклянный кварцевый реактор, 5 – стеклянный кварцевый тигель, 6 – поликристаллический слиток ZnSe, 7 – кристалл ZnSe, 8 – заправка, 9 – сапфировый пьедестал, 10 – стеклянная кварцевая труба, 11 – фланец для соединения с вакуумной системой.

Плотность дислокаций в кристаллах определяли методом селективного травления⁶, и в зависимости от участка кристалла она варьировалась в интервале $(1 \div 5) \times 10^3 \text{ см}^{-2}$.

Кристаллы ZnSe, выращенные из расплава

В случае роста под высоким давлением, кристаллы ZnSe выращивали из «стехиометрического» расплава в графитовом или в стеклографитовом тиглях под статическим давлением $P_{\text{At}} = 100 \text{ атм}$. В результате получили два типа кристаллов: большой слиток (1^{-ый} тип) выращен со скоростью вытягивания 10 мм/ч и монокристалл (2^{-ой} тип), полученный при скорости вытягивания 1- 2 мм/ч. Кристаллы охлаждали со скоростью 100 К/ч (1-ый

⁶ Оценка плотности дислокаций методом селективного травления и подсчета ямок травления была выполнена в НИИ «Материаловедения».

тип) и 20 К/ч (2-ой тип).

Полученные кристаллы имели диаметр 50 мм и длину цилиндрической части ~ 50 мм (Рис. 3.5). Установлено, что кристаллы второго типа имели плотность дислокаций $(3\div 7)\times 10^5 \text{ см}^{-2}$, в зависимости от участка кристалла. Измеренная плотность дислокаций уменьшалась по длине кристалла (2-ой тип).

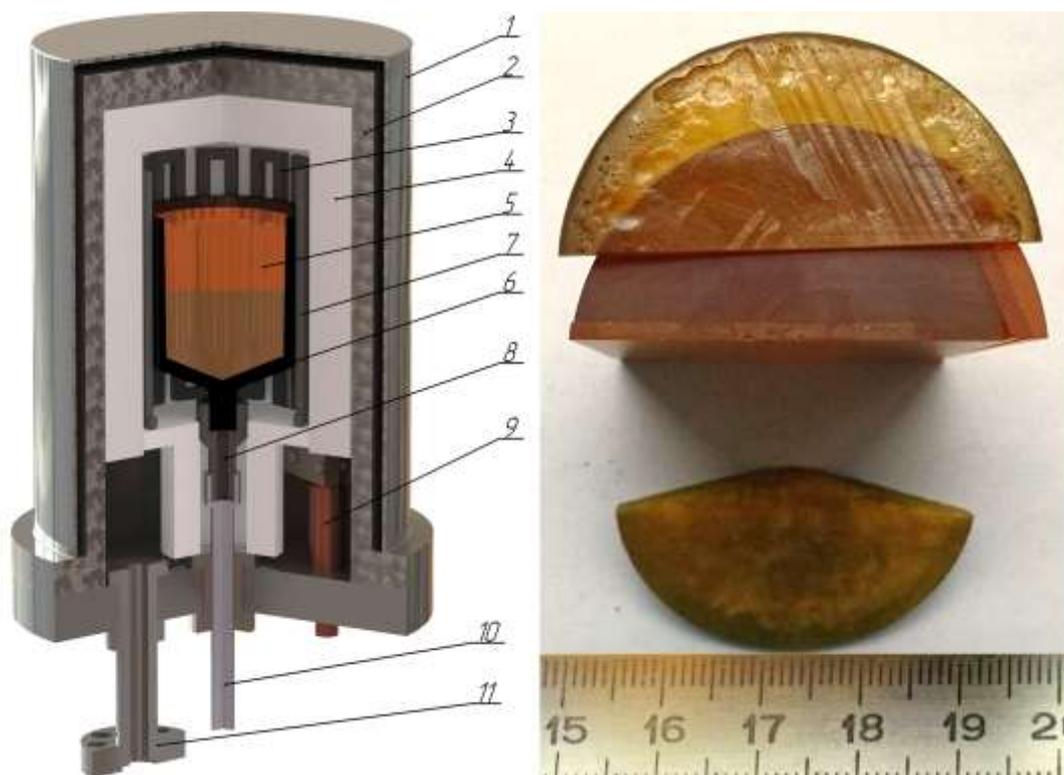


Рис. 3.5. Кристаллический слиток ZnSe (b) выращен из расплава под высоким статическим давлением Ag в ростовой установке (a): 1 – водоохлаждаемая крышка, 2 – стальная камера, 3 – графитовый нагреватель, 4 – теплоизоляция, 5 – расплав ZnSe, 6 – графитовый или стеклографитовый тигель, 7 – кристалл ZnSe, 8 – опора тигля, 9 – токовводы, 10 – шток, 11 – фланец для соединения с вакуумной системой.

3.2.2 *Анализ примесного состава и нестехиометрии кристаллических препаратов ZnSe*

Кристаллы ZnSe для проведения исследований разрезали на пластины. Для удаления поверхностных загрязнений пластины помещали на 2 минуты в травильный раствор бром – метанол (5 об.% Br₂ – CH₃OH) [77,115]. Пластины после травления подвергали термообработке при $570\pm 20 \text{ К}$ в вакууме при динамической откачке ($1\times 10^{-2} \text{ Па}$) в течение 20 – 30 минут, что-

бы удалить остатки растворителя с поверхности. После очистки поверхности пластины, кристаллы ZnSe измельчали в атмосфере аргона марки «ВЧ» в агатовой ступке до среднего размера частиц 20 – 50 мкм.

Нестехиометрию кристаллов ZnSe измеряли методом «извлечения» (см. раздел 2.3) (табл. 3.4). Анализы по исследованию примесного состава проводили методом МС-ИСП (Рис. 3.6). Полные результаты анализа примесного состава приведены в приложении 2.

Таблица 3.4 – Нестехиометрия кристаллических препаратов ZnSe, изготовленных в организациях РФ

Номер образц а	Условия синтеза	m_{ZnSe}	m_{Se}	m_{Zn}	X
		г	мкг	мкг	$\frac{\text{моль изб. Zn(-Se)}}{\text{моль ZnSe}}$
1	Пересублимированный поликристалл	3,2230	0,37±0,01	1,08±0,03	$(5,30±0,29) \times 10^{-7}$
2	CVD – ZnSe (А)	1,8700	6,12±0,20	6,06±0,20	$(1,17±0,43) \times 10^{-6}$
3	CVD – ZnSe (Б)	2,1408	0,74±0,02	6,81±0,20	$(6,39±0,23) \times 10^{-6}$
4	Кристалл, выращенный из расплава в графитном тигле ZnSe–HP ¹	1,3440	3,13±0,09	0,17±0,01	$-(3,98±0,14) \times 10^{-6}$
5	Кристалл, выращенный из расплава в стеклографитном тигле ZnSe–HP ²	0,9738	26,16±0,78	0,33±0,01	$-(4,84±0,15) \times 10^{-6}$
6	Кристалл, выращенный из паровой фазы ZnSe-ДМ	1,3708	0,24±0,01	0,52±0,02	$(5,17±0,35) \times 10^{-7}$

Поликристалл № 1 был получен из НИТУ «МИСиС», CVD кристаллы № 2, 3 были получены из ИХВВ РАН им. Г. Г. Девярых, кристаллы № 4-6 были выращены в НИИ «Материаловедения» (г. Зеленоград)

Установлено, что все препараты ZnSe, полученные методами вакуумной пересублимации и CVD процесса содержали избыточный цинк. При этом концентрация избыточного цинка в CVD препаратах (2, 3) была в 2 – 10 раз больше, чем в препаратах (1), полученных пересублимацией. Исследуя область гомогенности ZnSe, определили, что предел обнаружения избыточного компонента в ZnSe составляет $\sim 1 \times 10^{-7}$ моль изб. Zn (или

Se)/моль ZnSe. Значение нестехиометрии пересублимированного препарата близко к пределу обнаружения избыточного цинка в ZnSe. Таким образом, показано, что при выращивании кристаллов и получении поликристаллов путем пересублимации состав синтезируемых образцов близок к стехиометрическому.

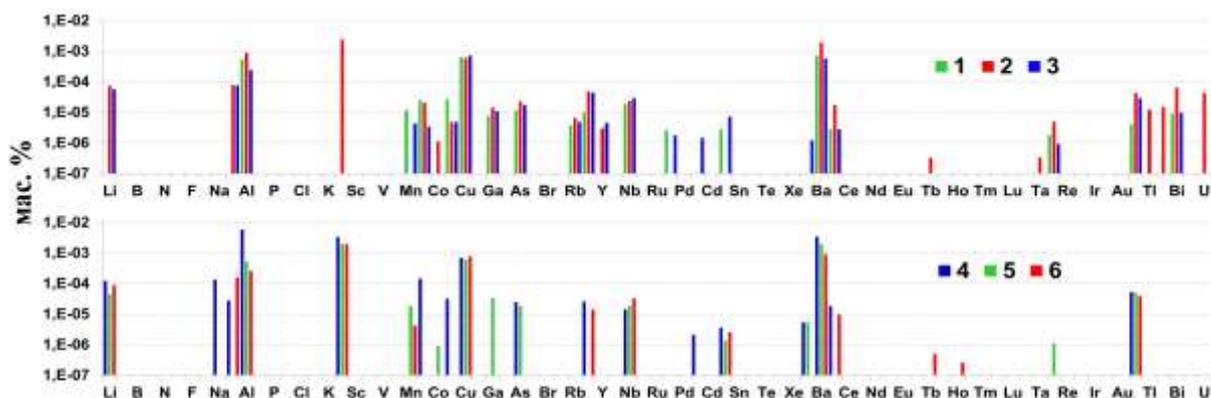


Рис. 3.6. Концентрации примесей в препаратах ZnSe (1, 2, 3) и в монокристаллах, выращенных из расплава (4, 5) и из паровой фазы (6). (номера соответствуют образцам в таблице 3.4).

Монокристаллы (6), выращенные из паровой фазы содержали избыточный цинк в незначительной концентрации, тогда как кристаллы (4, 5), выращенные из расплава содержали избыточный селен. Концентрация избыточного селена была 1 – 2 порядка выше нестехиометрии в монокристаллах, выращенных из паровой фазы. Как и для пересублимированного препарата, состав монокристаллов, выращенных из паровой фазы близок к стехиометрическому.

По данным МС-ИСП анализа установлено, что выращенные кристаллы были очищены от «тяжелых» примесей, в то время как концентрации других элементов в кристаллах незначительно отличались от их концентраций в шихте. К числу примесей с высокой концентрацией можно отнести Ba, Al и Ca. Примеси Al и Ca загрязняли кристалл из-за прямого контакта между расплавом и стенками тигля, а примесь Ba наследовалась из исходного Zn. Пересублимированный препарат (1) и кристалл, выращен-

ный из паровой фазы (6) из CVD – шихты (2) имели наиболее высокую чистоту.

Порошкообразный препарат CVD-ZnSe (исходный материал), используемый в случае выращивания кристаллов из расплава под высоким давлением, имел чистоту 99,9996 мас. % по данным анализа МС-ИСП и 99,9991 мас. % по данным ВИМС (Рис. 3.7).

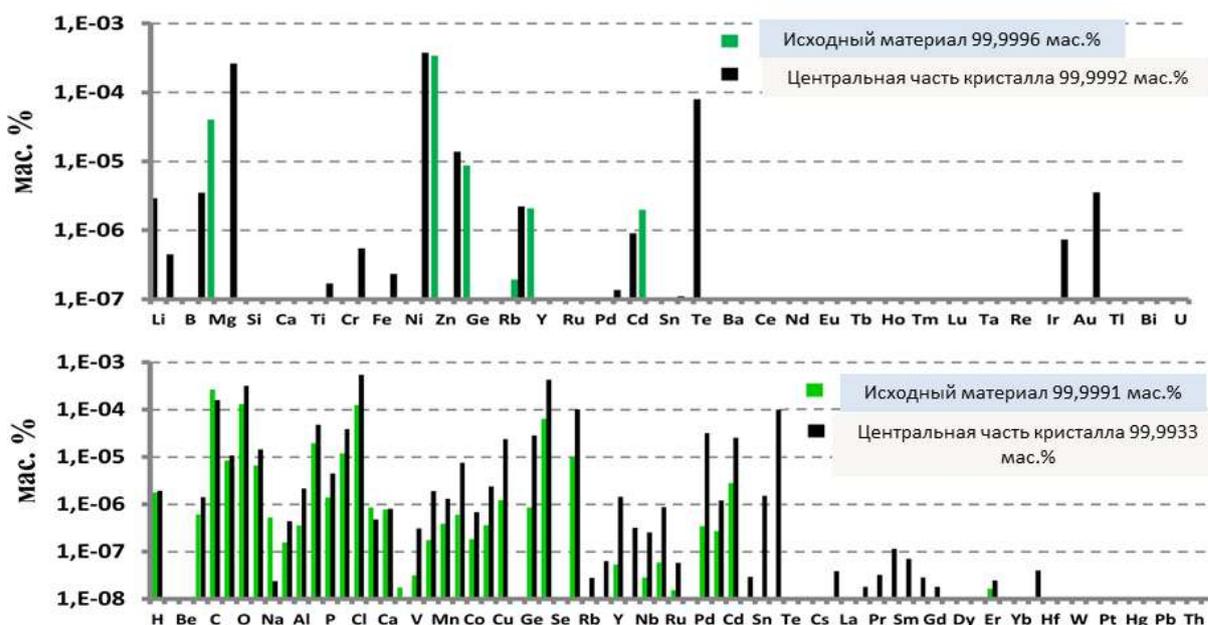


Рис. 3.7. Концентрации примесей в исходном препарате и в центральной части кристалла, выращенного из расплава под высоким давлением, измеренные методами МС-ИСП (верхний) и ВИМС (нижний).

Результаты определения примесного состава препаратов методом МС-ИСП (приложение 3) показали, что выращенный кристалл имел меньшую чистоту (99,9992 мас.%), по сравнению с исходным материалом (99,9996 мас.%). Аналогичный результат был получен методом анализа ВИМС с учетом газообразующих примесей (H, C, O, N, Cl, F). Установлено, что в кристалле примеси Al, Cu и Te имели наибольшие концентрации. При этом примеси Al и Te входили в кристалл из стенок тигля, а Cu – из исходного материала.

Анализ 3D распределения концентраций основных примесей в кристалле ZnSe, выращенном из расплава под высоким давлением (Рис. 3.8),

показал, что примеси легких химических элементов (например, Al) концентрировались в верхней части слитка. Медь, как типичный представитель примесей со средней молекулярной массой, была распределена почти однородно с небольшой тенденцией к концентрированию в верхней части слитка. Теллур, представляющий собой изоморфную селену примесь, концентрировался в верхней («хвостовой») части слитка: его концентрация возрастала в 5 раз от конической начальной части к «хвостовой» части слитка.

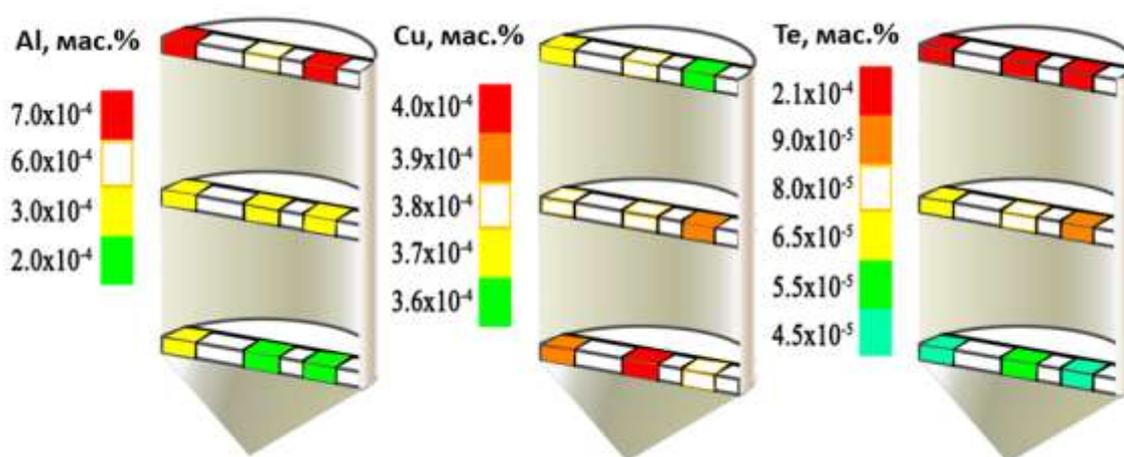


Рис. 3.8. Распределение примесей Al, Cu и Te в кристалле ZnSe, выращенного из расплава под давлением $P_{Ar}=100$ атм.

Газообразующие примеси распределялись по слитку случайным образом (Рис. 3.11). В большей части слитка концентрации H, C, O, N, F были менее 3×10^{-4} мас.%. Примесь хлора (Cl) концентрировалась в периферийной части кристалла (рядом со стенками тигля) (Рис. 3.11).

Анализ распределения нестехиометрических компонентов (Рис. 3.9, приложение 4) показал, что большая часть кристалла содержит сверхстехиометрический селен. Наблюдали несколько случайных выбросов избытка цинка, но главным образом такие выбросы наблюдали в «хвостовой» верхней части слитка. Небольшая часть кристаллического цилиндра имела стехиометрический состав или была близка к стехиометрическому составу. Следует отметить, что максимальные измеренные концентрации избыточ-

ных селена и цинка в кристалле были $2,6 \times 10^{-5}$ и $4,6 \times 10^{-6}$ моль изб. Se (Zn)/моль ZnSe, соответственно.

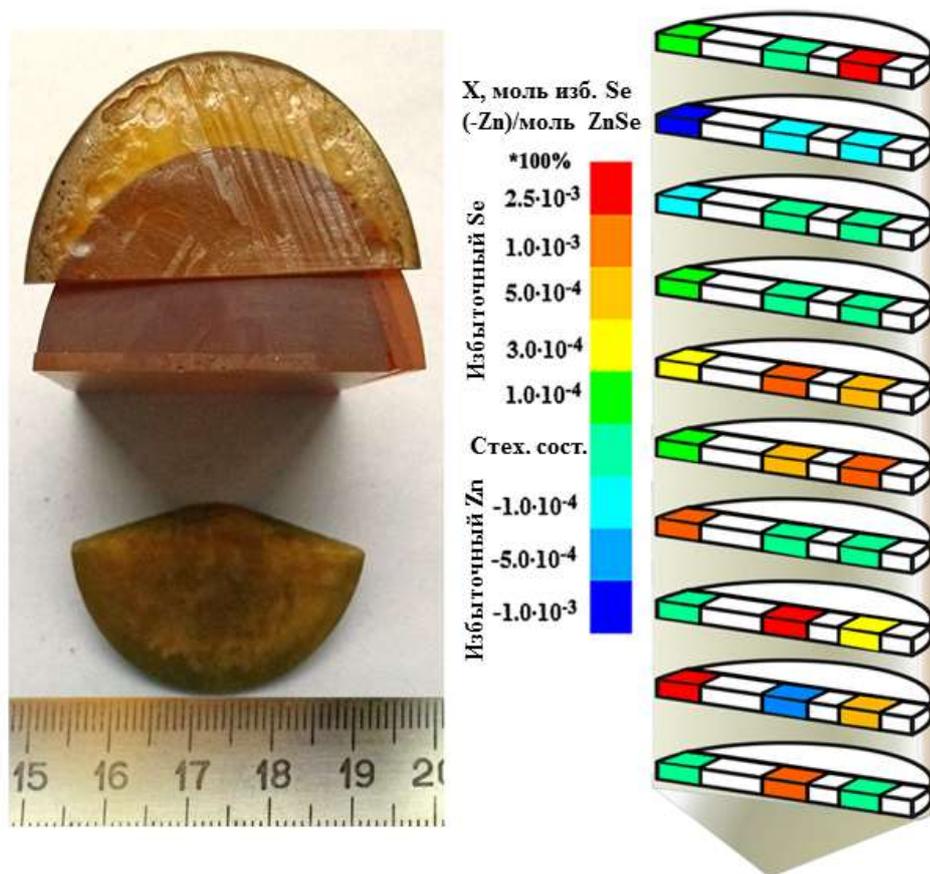


Рис. 3.9. Распределение нестехиометрических компонентов в кристалле ZnSe, выращенным из расплава под давлением $P_{At}=100$ атм.

Метод «извлечения» отличается от других методов определения нестехиометрии тем, что определяемая концентрация избыточного компонента не зависит от состояния собственных точечных дефектов, образованных растворением сверхстехиометрического компонента в кристаллической решетке. Вероятно, измеренные значения сверхстехиометрических компонентов в кристалле характеризуют пределы растворимости сверхстехиометрического компонента в ZnSe при температурах, близких к максимальной температуре плавления – 1799 К, а в процессе роста при высоком давлении характеризуют соответствующие составы солидуса.

3.2.3 Фотолюминесценция кристаллических препаратов ZnSe

Спектры фотолюминесценции ZnSe измеряли при температуре 300 К по методике, описанной в разделе 2.5. Кристаллические препараты (4, 5, 6), представляли собой полированные пластины ZnSe размером $5 \times 5 \times 2$ мм³. Фотолюминесценцию препаратов ZnSe (1, 2, 3) исследовали, переводя их в порошок со средним размером частиц 30 ± 10 мкм.

Нормированные спектры фотолюминесценции порошкообразных и кристаллических образцов ZnSe представлены на Рис. 3.10.

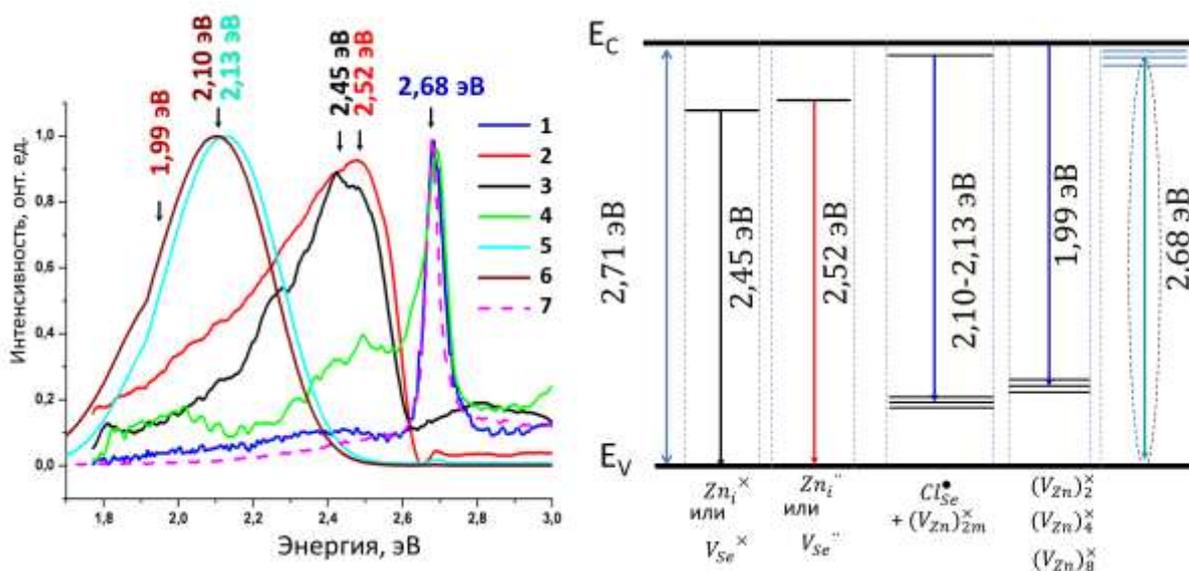


Рис. 3.10. Спектры фотолюминесценции препаратов ZnSe при 300 К ($\lambda_{\text{возб.}} = 370$ нм): 1 – пересублимированные поликристаллы, 2 – CVD - ZnSe (А) непосредственно после синтеза, 3 – CVD – ZnSe (Б) непосредственно после синтеза, 4 – CVD - ZnSe (Б) после извлечения избыточного компонента, 5 – кристалл, выращенный из расплава при высоком давлении в графитном тигле, 6 - кристалл, выращенный из расплава при высоком давлении в стеклографитном тигле, 7 – кристалл, выращенный из газовой фазы методом Давыдова – Маркова.

Установлено, что в случае кристалла, выращенного из паровой фазы (7) и пересублимированного поликристалла (1) наблюдали экситонный пик 2,68 эВ с FWHM 0,04 эВ и 0,06 эВ, соответственно. Кристаллы, выращенные из расплава, проявляли люминесценцию с максимумом в области 2,10 эВ (6) и 2,13 эВ (5) (FWHM 0,35 эВ) и плечом при энергии около 2 эВ, которые, как показано ниже могут быть связаны с примесью хлора и сопо-

ставимым с ним по концентрациям сверхстехиометрическим селеном, образующим набор ассоциированных вакансионных дефектов в подрешетке цинка (см. раздел 3.1). Поликристаллы CVD-ZnSe имели сложный спектр люминесценции, при этом основные пики соответствовали энергиям 2,45 эВ (3) и 2,52 эВ (2). Согласно измерениям нестехиометрии эти пики связаны с отклонением от стехиометрии в сторону избытка Zn в CVD-ZnSe препаратах и по данным [9,27] связаны с образованием как ионизированных, так и электронейтральных дефектов.

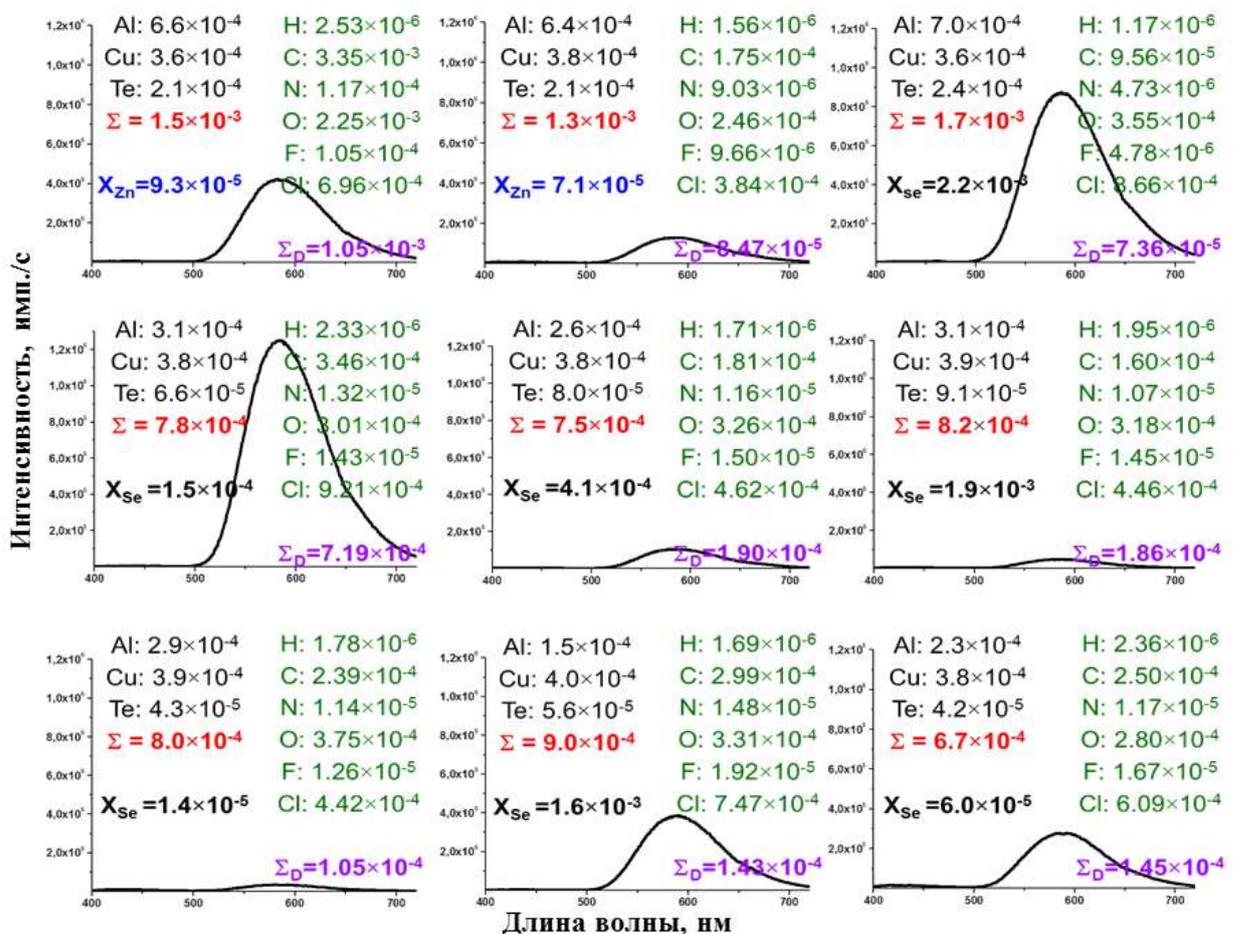


Рис. 3.11. Спектры фотолюминесценции в различных частях кристалла ZnSe, выращенного из расплава под давлением $P_{Ar}=100$ атм, измеренные при 300 К ($\lambda_{ext}=370$ нм) с указанием концентраций металлических примесей (по данным МС-ИСП), газообразующих примесей (по данным ВИМС) (мас.%) и нестехиометрии (мол.% изб. компонента) (по данным «извлечения»). Расположение спектров ФЛ соответствует раскрашенным участкам кристалла на Рис. 3.8.

Анализ данных по фотолюминесценции различных частей кристалла,

выращенного из расплава при высоком статическом давлении (Рис. 3.11) показал, что для всех образцов в спектрах ФЛ наблюдается полоса с максимумом на 584,9 нм (2,12 эВ) (Рис. 3.10). Для данного кристалла не удалось установить корреляцию между интенсивностью ФЛ и нестехиометрией, а также суммарными концентрациями доноров и/или акцепторов в анализируемых образцах. Только одна закономерность прослеживалась достаточно отчетливо: интенсивности ФЛ возрастала с увеличением концентрации примеси Cl (Рис. 3.12).

Интенсивность люминесценции в зависимости от концентрации хлора описывается следующим уравнением

$$\lg I_{PL} = 3,7928 + 2508,1 \cdot X_{Cl} \quad (3.5)$$

Однако согласно литературным данным [116,117] центры свечения, связанные с Cl и F приводят к появлению в спектре ФЛ полос в области 630 – 666 нм (1,968 – 1,908 эВ) при концентрациях $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

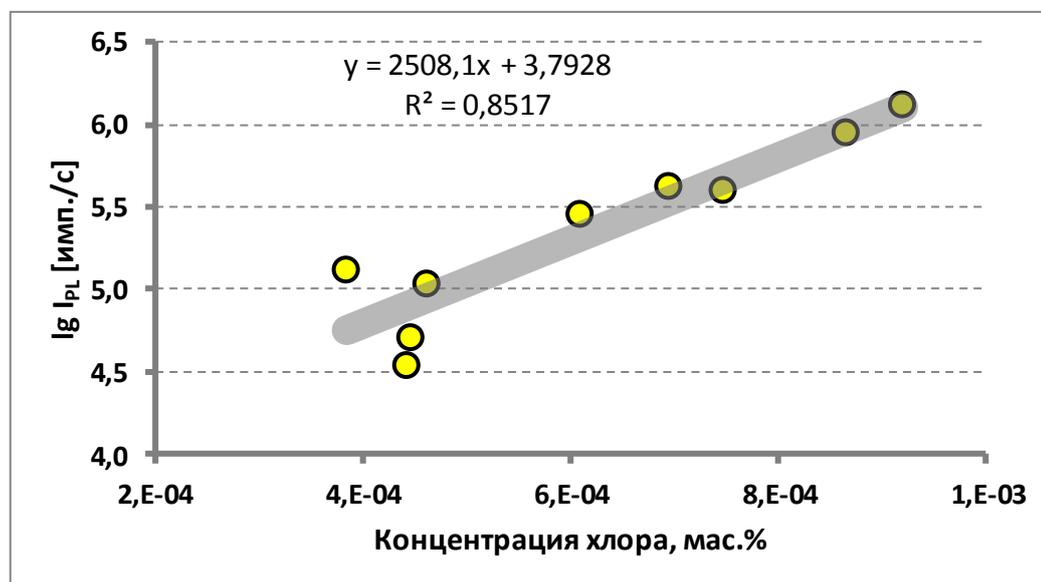
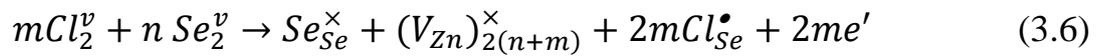


Рис. 3.12. Зависимость интенсивности фотолюминесценции от концентрации примеси Cl в кристаллах s-ZnSe, выращенных из расплава.

В спектре ФЛ по данным [80, 91, 92] также наблюдали широкую самоактивированную полосу в диапазоне 500 – 700 нм (2,48 – 1,77 эВ), обусловленную ДАП с мелким донором и активированным центром, которые

авторы приписывают ассоциату $[V_{Zn} - Cl_{Se}]'$. Это согласуется с полученной нами картиной, согласно которой растворение селена в кристалле ZnSe приводит к образованию вакансий в подрешетке цинка типа $(V_{Zn})_{2n}^{\times}$ (раздел 3.1). В данном случае растворение Cl в концентрациях, сопоставимых с концентрацией сверхстехиометрического компонента в кристалле, также может приводить к образованию подобных ассоциированных дефектов, связанных с соответствующим энергетическим уровнем сверхстехиометрического селена, по реакции



Это предположение объясняет зависимость интенсивности и положение максимума ФЛ от концентрации легирующего Cl в кристалле ZnSe, содержащем избыточный селен при сопоставимых уровнях концентраций ниже 10^{-3} мол.(мас.)% или $\sim 10^{16} - 10^{17}$ см⁻³.

4. ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ СЕЛЕНИДА ЦИНКА

Развитие технологии высокоэффективных и недорогих тонкопленочных транзисторов с высокой мощностью, необходимых для органических светоизлучающих диодных структур (OLED структур) становится актуальным в результате экстремального прироста рынка OLED. В этой связи использование дешевых неорганических материалов, таких как ZnSe является предпочтительным, потому что они существенно превосходят органические материалы по долговечности и подвижности носителей. Одной из проблем для неорганических материалов является изготовление тонкопленочных транзисторов на «холодной» органической подложке, представляющей собой основу будущей органической электроники.

В данной части исследования кроме изготовления тонких пленок ZnSe (90 – 230 нм), анализа их электрических, оптических и структурных характеристик, была изучена нестехиометрия *s*-ZnSe в условиях бивариантного равновесия в интервале температур 963 – 1173 К.

4.1 Формирование наноразмерных пленок на основе нестехиометрического селенида цинка

Тонкие пленки ZnSe осаждали на стеклянные и кварцевые подложки методом вакуумного термического напыления на модифицированной установке УВН-71 при давлении остаточных газов $P < 10^{-3}$ Па. Для управления нестехиометрией пленок ZnSe был разработан специальный испаритель (Рис. 4.1), позволяющий независимо нагревать источник ZnSe («горячая» верхняя зона) и источник Zn («холодная» нижняя зона) с точностью поддержания температуры не хуже ± 1 К. Испаритель сверху закрывали специальной двойной крышкой с диафрагмами. Пространство между диафрагмами толщиной 1 мм заполняли углеродным волокном, на котором осаждались капли испаряемых материалов с последующим их испарением

в виде паровой фазы. Такая конструкция предотвращает капельный перенос расплавленного материала (Zn) из тигля к подложке.

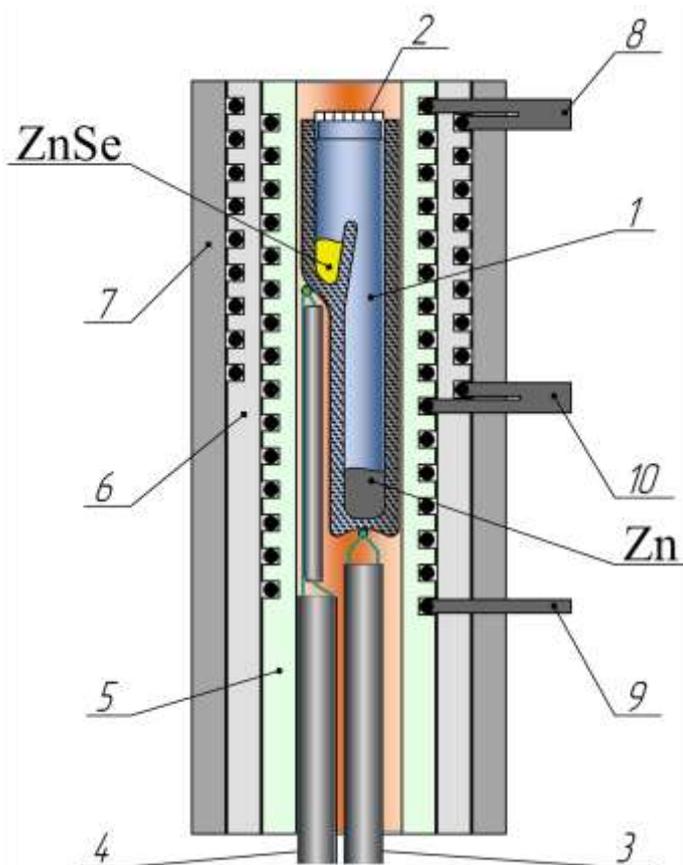


Рис. 4.1. Схема двухзонного высокотемпературного коаксиального испарителя: 1 – двухзонный кварцевый тигель, 2 – двойная крышка с диафрагмами, 3 – термопара нижней «холодной» зоны, 4 – термопара верхней «горячей» зоны, 5 – внутренний кожух с нагревателем для нижней зоны и с внутренним нагревателем верхней зоны, 6 – средней кожух с внешним нагревателем «горячей зоны», 7 – внешний кожух, 8 – токоввод нагревателя верхней зоны, 9 – токоввод нагревателя нижней зоны, 10 – нулевой провод.

Толщину осаждаемой пленки контролировали датчиком толщины на основе кварцевых микровесов. В результате были изготовлены пленки на основе ZnSe с разными топологиями для различных целей (Рис. 4.2): для оптических и электрических измерений (ЕС); для определения нестехиометрии (NS). В таблице 4.1 приведены режимы получения пленок и их толщины для различных вариантов измерения характеристик.

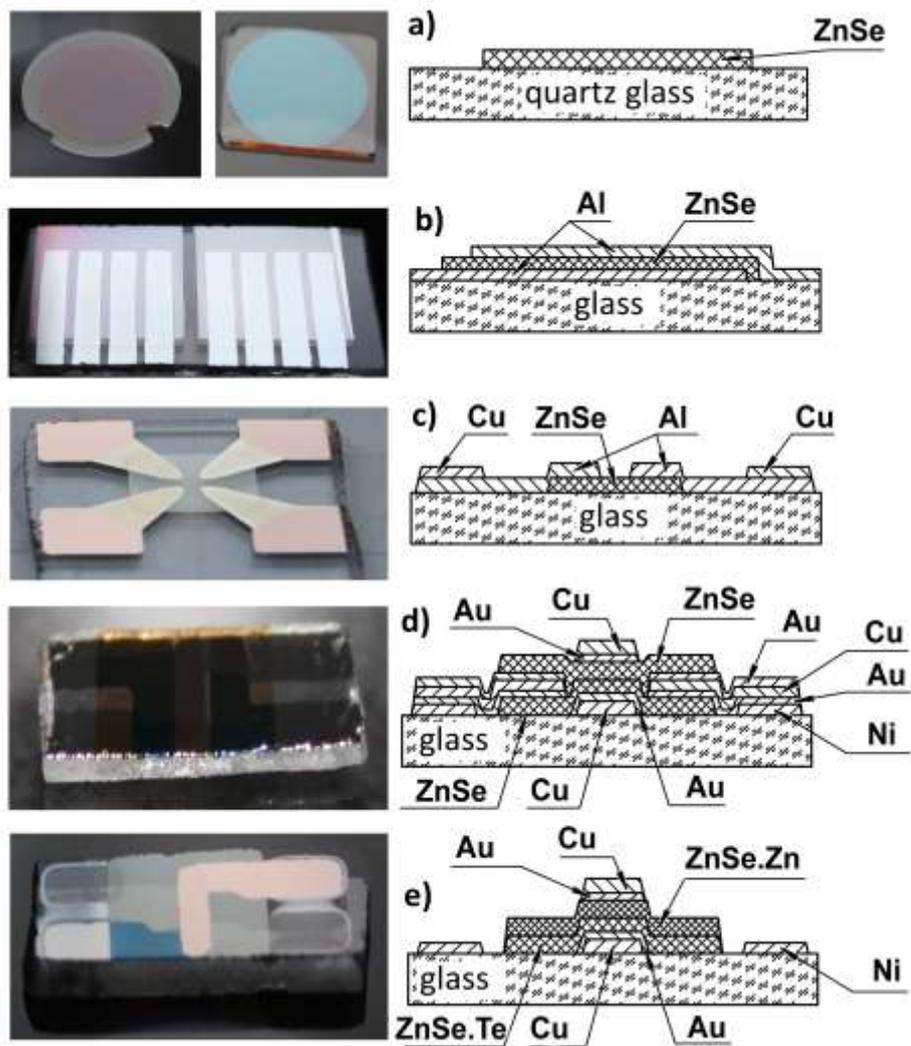


Рис. 4.2. Схематические изображения (справа) и фотографии (слева) структур с наноразмерными пленками ZnSe для измерения: нестехиометрии (а), электрического сопротивления (b), эффекта Холла (с, d) и диодных характеристик (е).

Таблица 4.1 – Условия изготовления пленок ZnSe методом вакуумного термического испарения

T_{ZnSe} , К	T_{Se} , К	Скорость напыления, нм/с	Толщина, нм	
			ЕС	NS
1133	-	0.104	95	217
1143	681	0.124	104	230
1133	689	0.115	93	200
1143	696	0.142	115	229
1143	713	0.148	116	233

ЕС – образцы для электрофизических и оптических измерений,
NS – образцы для измерения нестехиометрии.

Спектры пропускания пленок измеряли в диапазоне длин волн 190 – 1100 нм на спектрофотометре Unico 2800 (см. раздел 2.6).

4.2 Нестехиометрия тонких пленок селенида цинка

Нестехиометрию наноразмерных пленок ZnSe на кварцевых подложках измеряли методом «извлечения». Полученные результаты приведены в таблице 4.2. По результатам проведенных измерений установлено, что концентрации определяемого селена в исследуемых образцах на два порядка больше равновесных концентраций, соответствующих линии солидуса (Рис. 3.1).

Таблица 4.2 – Нестехиометрия и электрические свойства тонких пленок ZnSe

Образец	T_{ZnSe} , К	T_{Zn} , К	Толщина, нм	m_{ZnSe} , $г \times 10^4$	m_{Zn} , $г \times 10^6$	m_{Se} , $г \times 10^6$	$x_{Se}^{изб.}$, моль. доля	ρ , Ом·см	Тип проводимости	Концентрация свободных носителей, $см^{-3}$
N1	1133	-	217	2.15	0.123	19.26	1.62×10^{-1}	2.4×10^7	<i>p</i>	5×10^{13}
N2	1143	681	230	2.28	0.42	6.14	4.52×10^{-2}	6.1×10^{11}	-	$< 1 \times 10^{12}$
N3	1133	689	200	1.98	0.67	3.58	2.56×10^{-2}	1.8×10^{11}	-	$< 1 \times 10^{12}$
N4	1143	696	229	2.27	0.58	3.18	2.00×10^{-2}	7.2×10^{10}	-	$< 1 \times 10^{12}$
N5	1143	713	233	2.31	1.04	1.27	1.14×10^{-4}	5.9×10^9	<i>n</i>	2×10^{12}

В случае осаждения из конгруэнтного сублимированного препарата ZnSe в образце N1 (табл. 4.2) содержалось около 0,16 моль изб. Se/ моль ZnSe. Анализ образца N1 с помощью сканирующего электронного микроскопа показал, что на поверхности пленки имелось много сферических капель (Рис. 4.3а). Количество капель уменьшалось по мере увеличения давления пара цинка от эксперимента к эксперименту. Давление пара цинка варьировали путем испарения Zn из дополнительного источника при оса-

ждении пленки. Как видно (Рис. 4.3d) образец N5, полученный при $T_{\text{ZnSe}} = 1143$ К и $T_{\text{Zn}} = 713$ К, содержал несколько капель.

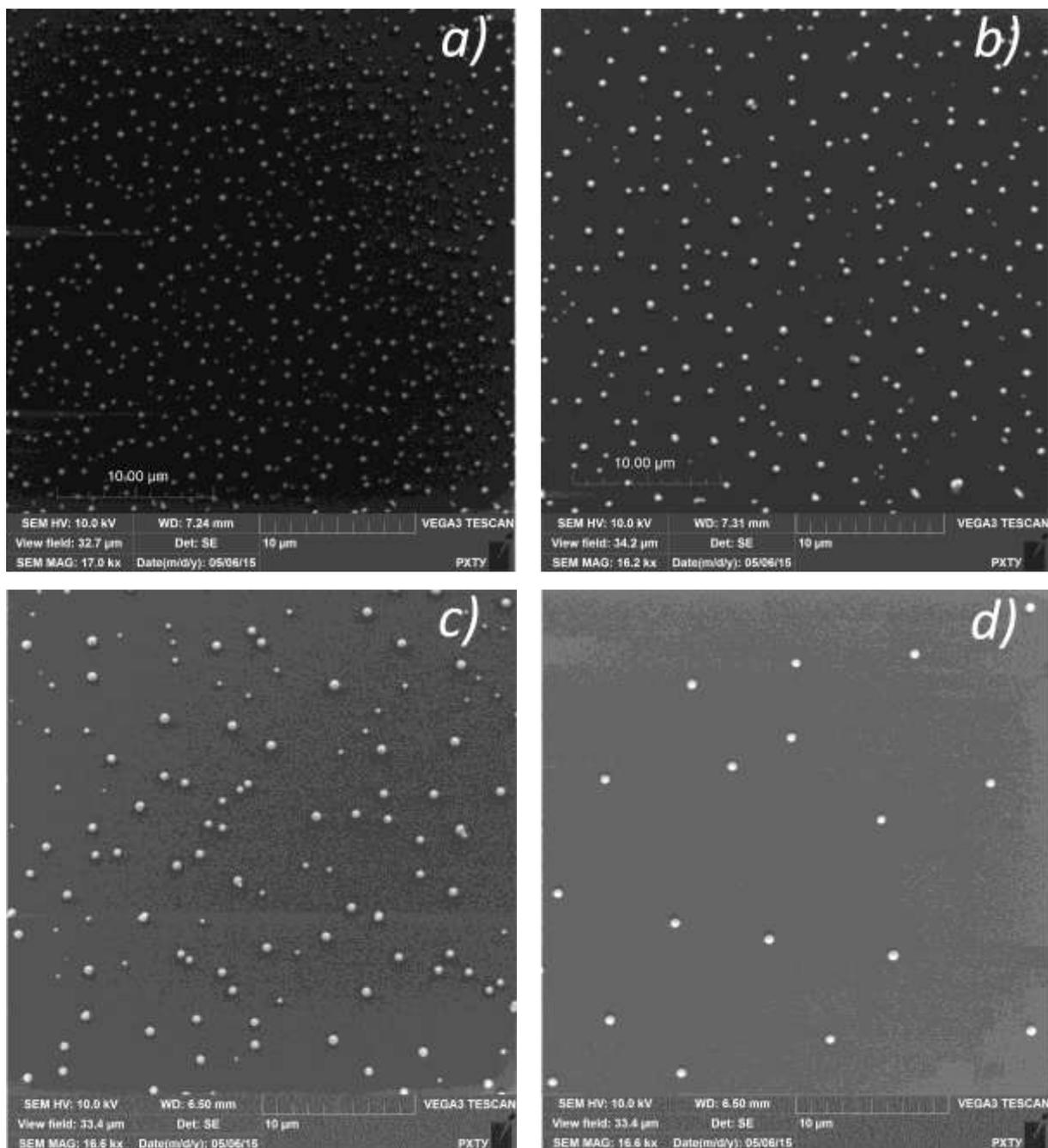


Рис. 4.3. СЭМ изображения пленок ZnSe, напыленных при $T_{\text{ZnSe}} = 1143$ К и $T_{\text{Zn}} = 273$ К (a), 681 К (b), 696 К (c) и 713 К (d) на «холодные» стеклянные подложки.

Анализ состава капель методом рентгеновской флуоресценции (EDAX) показал, что капли содержали почти чистый селен (Рис. 4.4).

Одно из объяснений наблюдаемых результатов может заключаться в том, что капли Se образовались при вакуумном термическом осаждении.

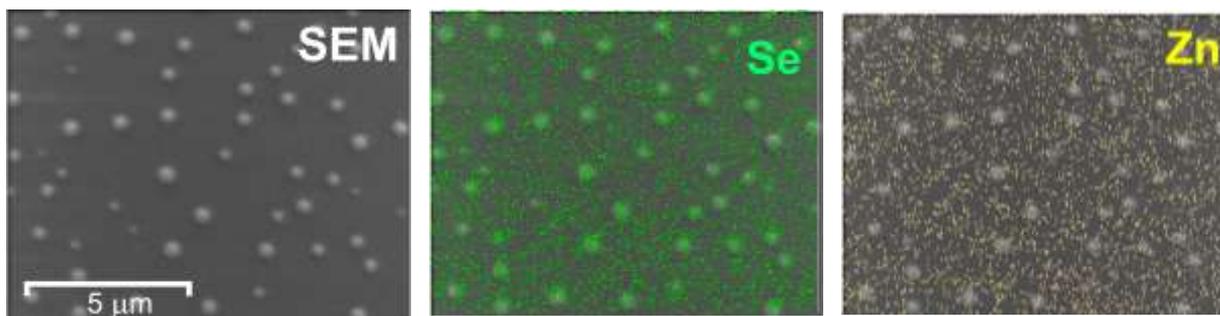


Рис. 4.4. СЭМ изображения пленок ZnSe (а), напыленных при $T_{\text{ZnSe}} = 1143 \text{ K}$ и $T_{\text{Zn}} = 273 \text{ K}$ и результаты картирования методом EDAX состава поверхности по селену (Se) и цинку (Zn)

Известно, что при конгруэнтной сублимации селенид цинка [36,106] диссоциирует практически на 99 % по следующей реакции:



В процессе сублимации перенос паров по направлению к «холодной» подложке осуществляли с малой скоростью, которая позволяла получать однородные без проколов наноразмерные пленки. В экспериментальных условиях (низкой плотности потоков пара и остаточном вакууме 10^{-3} Па) диссоциированный селен проходил через зону сравнительно низких температур. Согласно данным о равновесии паров селена [103] при низких температурах паровая фаза селена, в основном, состоит из молекул $\text{Se}_5 - \text{Se}_8$. Эти молекулы не реагируют с моноатомным паром Zn на «холодной» подложке ввиду недостаточной энергии. Вместо этого они, конденсируясь на подложке, объединялись для снижения поверхностной энергии, образуя практически идеальные сферические капли. Только небольшая часть паров селена вблизи подложки существует в форме молекул Se и Se_2 , которые реагировали с атомами Zn и образовывали пленку ZnSe. Остальная часть парообразных атомов Zn реагировала с Se и Se_2 при более высокой температуре, и образованные молекулы ZnSe конденсировались на стенках цилиндрической трубки защитного экрана, размещенной между испарителем и держателем подложки. Увеличение потока пара Zn путем повышения температуры источника Zn препятствовало ассоциации селена в молекулы

селена. В результате количество капель Se на поверхности пленки резко снижалось (Рис. 4.3d).

Анализ размеров капель Se (Рис. 4.5) и их распределение на поверхности пленки показали корреляцию между концентрациями анализируемого избыточного селена (табл. 4.2) и концентрациями капель на поверхности пленки. Согласно анализу пленка N5 имела минимальную измеренную концентрацию избыточного селена (1.14×10^{-4} мол. доли Se/ моль ZnSe). Эта концентрация оказалась выше равновесной концентрации ($< 5 \times 10^{-5}$ мол. доли Se/ моль ZnSe) по данным Т–Х диаграммы (Рис. 3.1), но при этом наблюдали корреляцию между количеством капель Se на поверхности пленки и измеренной концентрацией избыточного селена. Кроме того, анализ спектров пропускания наноразмерных пленок ZnSe (Рис. 4.6) показал, что пленка N5 обладала максимальной прозрачностью по сравнению с остальными пленками при практически одинаковых толщинах пленок. Только пленка N3 с минимальной толщиной, напыленная при низкой температуре селенида цинка ($T_{\text{ZnSe}} = 1133$ К), имела такую же прозрачность, как пленка N5.

По данным СЭМ анализа структура поверхности пленки N5 была совершенной (Рис. 4.5 с). Мы не наблюдали никаких дефектов на поверхности даже при увеличении изображения в 10^6 раз.

Сопоставление результатов измерений электрического сопротивления пленок с данными по концентрации избыточного селена позволило предположить, что образцы пленок N1 – N4 были двухфазными. Их электрическое сопротивление в большей степени определялось фазой селена и фазой селенида цинка, насыщенного селеном. В образце N1, имевшем наибольшую концентрацию селена, удельное сопротивление пленки определялось фазой селена согласно теории перколяции [118]. Хотя пленка N1 и проявляла *p*-тип проводимости, но не пригодна для изготовления тонкопленочного транзистора из-за присутствия в ней большого количества капель Se

(Рис. 4.3а). Очевидно, что p -тип проводимости обеспечивался каплями селена – известного полупроводника с собственной проводимостью p -типа [16].

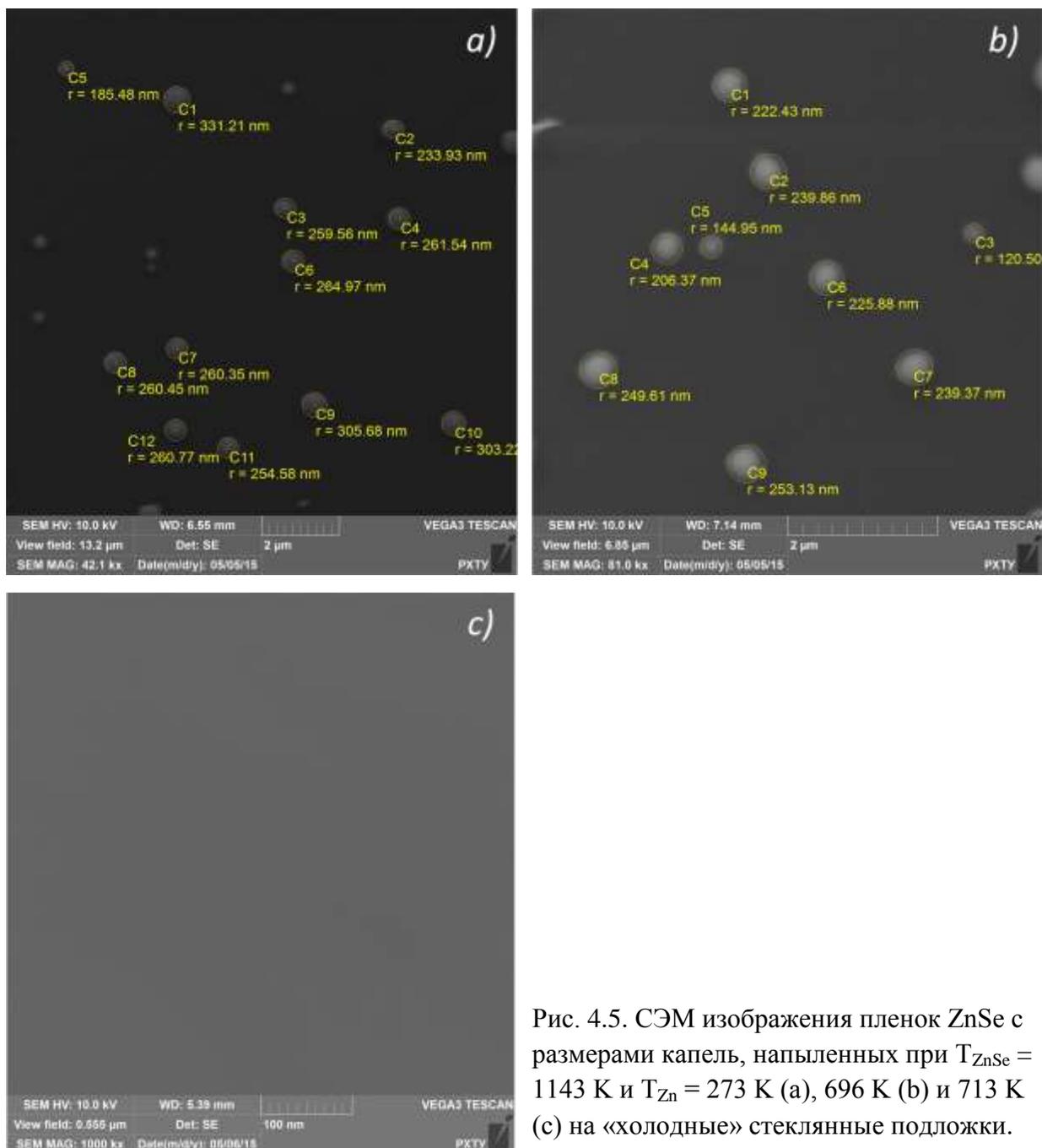


Рис. 4.5. СЭМ изображения пленок ZnSe с размерами капель, напыленных при $T_{\text{ZnSe}} = 1143 \text{ K}$ и $T_{\text{Zn}} = 273 \text{ K}$ (a), 696 K (b) и 713 K (c) на «холодные» стеклянные подложки.

Незначительное снижение количества капель Se приводило к росту сопротивления пленки N2 (Рис. 4.3b), но дальнейшее уменьшение концентрации капель Se приводило к заметному снижению сопротивления пленок N3 – N5. Несмотря на то, что в образце N5 был обнаружен избыток селена,

пленка имела *n*-тип проводимости. Этот факт можно объяснить тем, что электрически заряженные дефекты в пленке N5 определяются сверхстехиометрическим цинком, растворенным в селениде цинка с образованием точечных дефектов типа V_{Te}^{\bullet} или Zn_i^{\bullet} [36, 119].

Вряд ли посторонние примеси определяли сопротивление пленок. Мы установили отчетливую закономерность изменения удельного сопротивления в образцах N2 – N5, согласно которой, в то время как концентрации посторонних примесей в этих образцах были постоянными по данным анализа МС-ИСП, сопротивление пленок уменьшалось при увеличении давления пара цинка в процессе напыления.

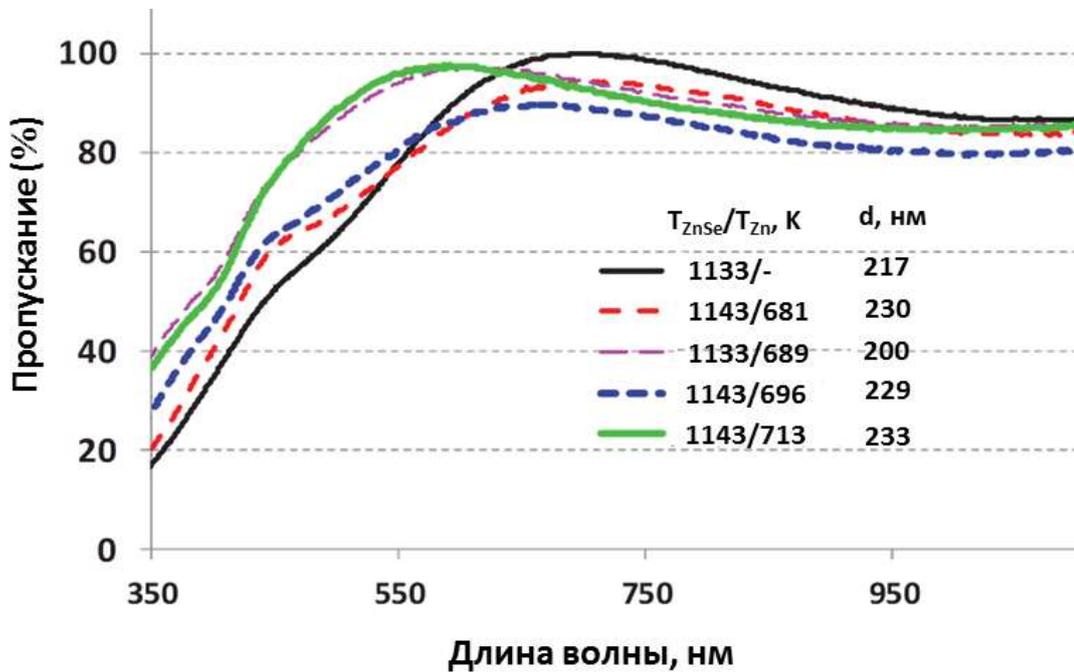


Рис. 4.6. Спектры пропускания наноразмерных пленок ZnSe, полученные методом вакуумного термического испарения, приготовленных при различных условиях напыления.

Как правило, кристаллический ZnSe *p*-типа проводимости получали легированием азотом или литием [120, 121]. Однако проведение таких процессов легирования возможно лишь при высоких температурах (> 900 К) и не могут применяться для изготовления пленок ZnSe на «холодных» подложках. В настоящей работе была сделана попытка осуществить формирование наноразмерной пленки ZnSe с *p*-типом проводимости путем ее

легирования теллуrom. Для этого мы использовали дополнительный автономный испаритель Te, который обеспечивал заданное давление пара теллура в течение процесса осаждения пленки. Полученная пленка содержала ~ 5 ат. % теллура и имела *p*-тип проводимости с удельным сопротивлением 10^5 Ом×см. Используя полученный режим, был изготовлен *p-n* переход на основе структуры ZnSe (обогащенный Zn)/ZnSe_{0.9}Te_{0.1}, напыленной на «холодную» подложку (Рис. 4.2 е). Вольт-амперная характеристика данной структуры отличается крайне низкими значениями токов из-за её высокого удельного сопротивления (Рис. 4.7).

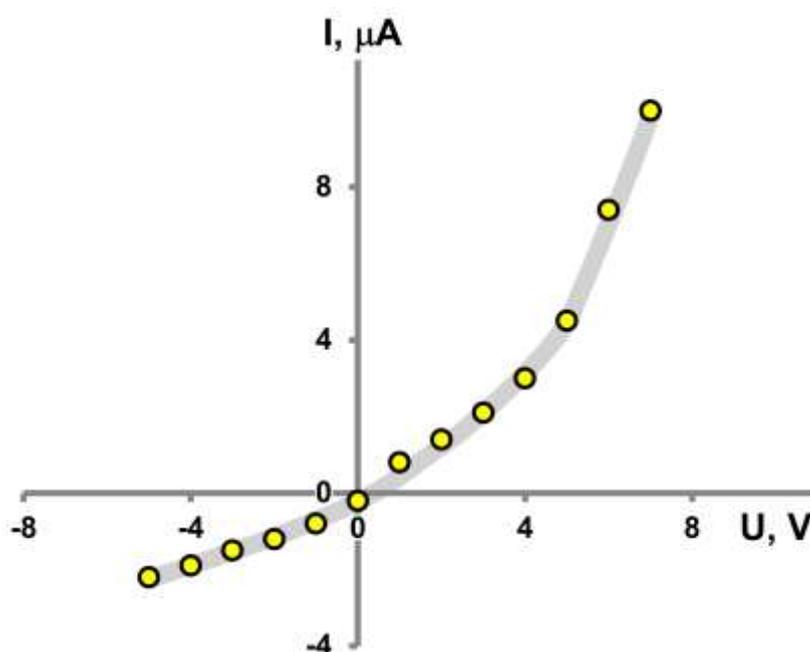


Рис. 4.7. ВАХ структуры с топологией в Рис. 4.2 е

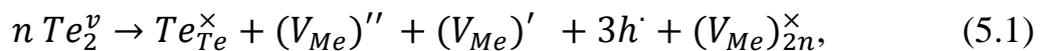
Таким образом, подводя итог результатам исследований по получению прозрачных в видимом диапазоне спектра наноразмерных пленок на основе селенида цинка можно сказать, что имеется реальная возможность разработки технологии прозрачных транзисторов на основе данного материала как путем изменения его нестехиометрии, так и за счет формирования нестехиометрических твердых растворов $Zn_{1-\delta}(Se_{1-x}Te_x)_{1+\delta}$.

5. ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вопросы дефектообразования в нелегированных кристаллах соединений $A^{II}B^{VI}$ обсуждаются в литературе на протяжении последних 50 лет, но единого мнения на этот счет нет, так как постоянно меняются данные о примесном составе материалов – вещества становятся чище, появляются новые методы определения дефектов нестехиометрии [9], уточняются сведения о растворимости собственных компонентов [110]. Все эти обстоятельства заставляют время от времени проводить ревизию взглядов на предложенные механизмы дефектообразования в соединениях $A^{II}B^{VI}$.

Полученные данные о растворимости селена в s -ZnSe (раздел 3.1) и предложенный механизм дефектообразования послужили основанием для проведения анализа возможности применения данного механизма для описания растворимости халькогенов в соединениях $A^{II}B^{VI}$ со структурой сфалерита.

В качестве объектов анализа выступали данные о растворимости теллура в нестехиометрических s -CdTe [110,122] и s -ZnTe [110]. С учетом предложенного механизма растворимости селена в s -ZnSe и данных об образовании ионизированных дефектов при растворении теллура в s -CdTe и s -ZnTe реакция 3.2 была модифицирована: в нее были добавлены однократно и двукратно ионизированные дефекты, которые генерируют дырки



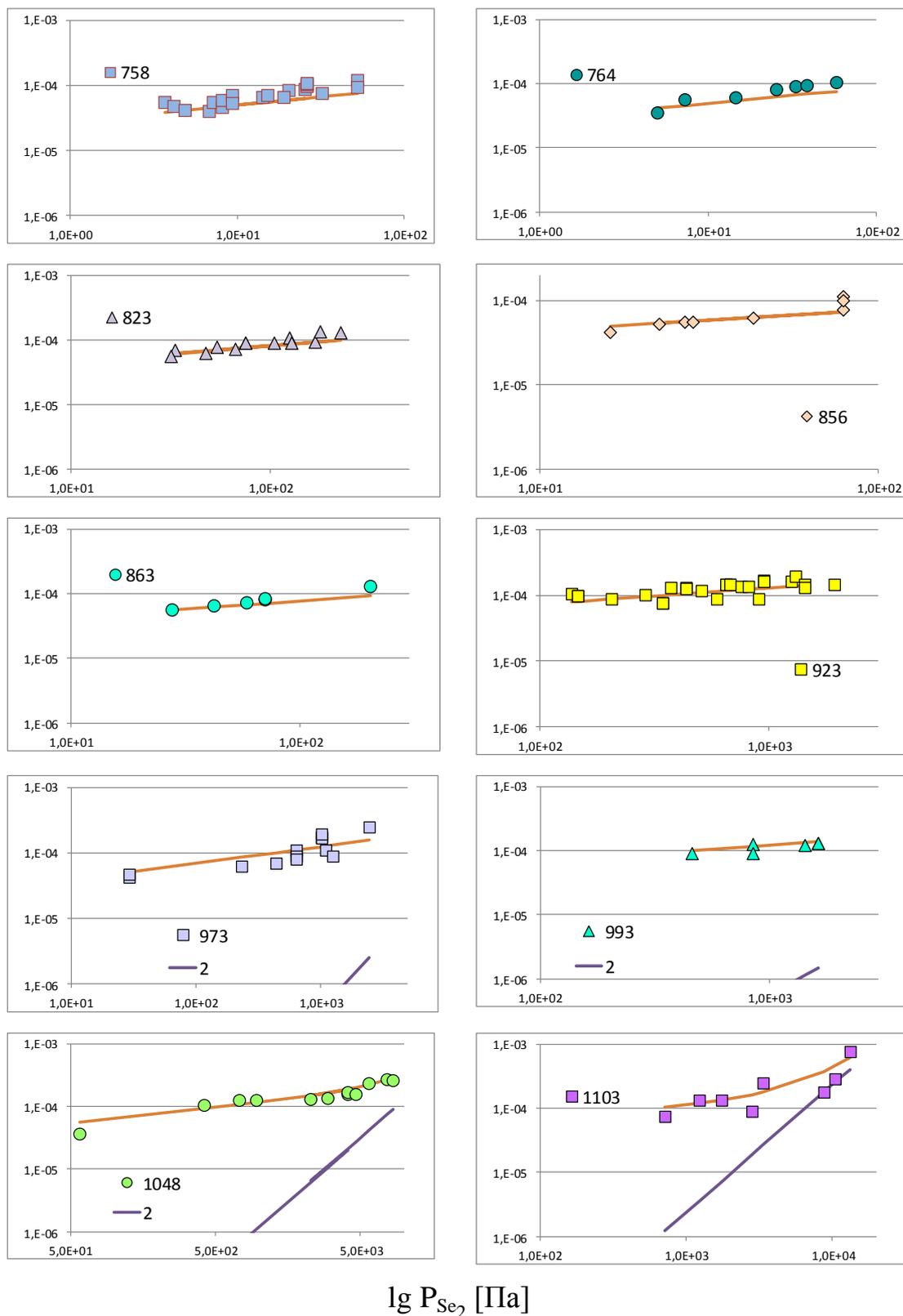
где n может принимать значения $1/6, 1/4, 1/2, 1, 2, 4$ согласно квазихимической теории дефектообразования [1] и состава паровой фазы теллура [103].

При этом концентрация избыточного теллура $X_{Te}^{изб.}$ в s -Zn(Cd)Te определяется выражением:

$$X_{Te}^{изб.} = (P_{Te_2}^{1/6} \cdot \exp(-\frac{\Delta H_1}{RT} + \frac{\Delta S_1}{R}) + (P_{Te_2}^{1/4} \cdot \exp(-\frac{\Delta H_2}{RT} + \frac{\Delta S_2}{R}) + (P_{Te_2}^{1/2} \cdot \exp(-\frac{\Delta H_3}{RT} + \frac{\Delta S_3}{R}) + \sum_{i=1,2,4} (P_{Te_2}^{n_i} \cdot \exp(-\frac{\Delta H_{i+3}}{RT} + \frac{\Delta S_{i+3}}{R})) \times n_i) \quad (5.2)$$

Результаты обработки данных по s -CdTe приведены на Рис. 5.1.

lg X_{Se} [моль изб. Se/ моль ZnSe]



lg P_{Se₂} [Па]

Рис. 5.1. Изотермы растворимости Te в нестехиометрическом CdTe: точки – экспериментальные данные по [122], линии – расчет по модели ур.(5.1)

Кроме изотермических зависимостей также в расчет был включен ряд

точек, полученных при моновариантном равновесии $S_{s-CdTe}L_{(Te)}V$ при высоких температурах. Адекватное описание со средним отклонением по 122 точкам в 22 отн.% было получено при подавляющем вкладе в расчетные концентрации дефектов двух типов: $(V_{Cd})'$ и $(V_{Cd})_4^{\times}$. При этом схема изменения термодинамических параметров реакций дефектообразования, включающая в случае s -ZnSe уравнение 3.4, была изменена с учетом того обстоятельства, что минимальное значение n при растворении молекул Te_2 из паровой фазы составило $1/4$ ($n_{min}=0.25$)

$$\Delta H_n = \Delta H_{(V_{Me})'} + \delta h \cdot \frac{n-n_{min}}{n}; \quad \Delta S_n = \Delta S_{(V_{Me})'} + \delta s \cdot \frac{n-n_{min}}{n} \quad (5.3)$$

Для однократно ионизированного дефекта $(V_{Cd})'$ были определены базовые значения энтальпии и энтропии образования, которые составили $\Delta H_{(V_{Cd})'} = 6,70$ кДж·моль⁻¹, и $\Delta S_{(V_{Cd})'} = -95,9$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, и инкременты, определяющие приращение энтальпии и энтропии при увеличении размера ассоциата ($\delta h = -145,8$ кДж·моль⁻¹, $\delta s = -21,6$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) по уравнениям (5.2). Для ассоциата $(V_{Cd})_4^{\times}$ соответствующие энтальпия и энтропия образования составили $\Delta H_{(V_{Cd})_4^{\times}} = -120,9$ кДж·моль⁻¹, а $\Delta S_{(V_{Cd})_4^{\times}} = -114,8$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Экспериментальные данные для теллурида цинка в основном представлены в виде данных по моновариантному равновесию и одной изотермы растворимости при 1250 К. Поэтому получить адекватное описание с низкой погрешностью оказалось проблематично. Нам удалось снизить среднюю погрешность до величины 77 отн.%, что позволило оценить в рамках предложенной модели доминирующие типы дефектов, которые оказались $(V_{Zn})''$ и $(V_{Zn})_4^{\times}$.

Таблица 5.1 – Расчет дефектообразования по реакции при растворении теллура в *s*-ZnTeSe Термодинамические параметры реакций образования различных дефектов в сфалеритных модификациях ZnSe, Zn, CdTe.

T,	p_{Te_2}	$[(V_{Zn})^{''}]$	$[(V_{Zn})_4^{\times}]$	$X_{Se}^{расчет}$	$X_{Se}^{эксп}$	Отн. %
К	Па	Моль изб. Те/моль ZnTe				
750	80,48	4,96E-05		4,96E-05	9,65E-05	48,6
750	80,48	4,96E-05		4,96E-05	6,18E-05	19,7
925	2022	1,95E-05		1,95E-05	1,02E-04	80,9
925	2022	1,95E-05		1,95E-05	6,75E-05	71,1
1128	23750	9,48E-06	1,49E-05	2,36E-05	7,25E-05	67,5
1146	28560	9,01E-06	2,01E-05	2,82E-05	1,07E-04	73,6
1201	36790	7,45E-06	2,76E-05	3,42E-05	1,26E-04	72,9
1256	63930		7,02E-05	6,88E-05	1,39E-04	50,5
1250	41690		3,04E-05	2,97E-05	2,60E-05	14,4
1250	39810		2,77E-05	2,71E-05	2,60E-05	4,3
1250	21380		7,99E-06	7,82E-06	1,50E-05	47,9
1250	18200		5,79E-06	5,67E-06	7,80E-06	27,4
1250	12300		2,65E-06	2,59E-06	4,50E-06	42,4
1250	7244		9,17E-07	8,98E-07	1,50E-06	40,1
1291	66950		6,95E-05	6,86E-05	1,78E-04	61,5
1291	68500		7,27E-05	7,18E-05	1,06E-04	32,3
1298	34670		1,83E-05	1,81E-05	6,50E-05	72,2
1298	19060		5,52E-06	5,46E-06	3,60E-05	84,8
1300	71730		7,78E-05	7,69E-05	1,62E-04	52,5
1311	77630		8,83E-05	8,75E-05	8,50E-05	3,0
1311	57540		4,85E-05	4,81E-05	2,50E-05	92,4
1311	28840		1,22E-05	1,21E-05	1,70E-06	610,9
1325	75110		7,96E-05	7,91E-05	1,94E-04	59,2
1325	80490		9,14E-05	9,08E-05	3,42E-04	73,4
1363	80490		8,27E-05	8,28E-05	2,33E-04	64,5

Для двукратно ионизированного дефекта $(V_{Zn})^{''}$ были определены базовые значения энтальпии и энтропии образования, которые составили

$\Delta H_{(V_{Zn})''} = 48,421 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, и $\Delta S_{(V_{Zn})''} = -55,16 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, и инкременты, определяющие приращение энтальпии и энтропии при увеличении размера ассоциата ($\delta h = -13,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\delta s = -158,6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) по уравнениям (5.2). Для ассоциата $(V_{Zn})_4^x$ соответствующие энтальпия и энтропия образования составили $\Delta H_{(V_{Zn})_4^x} = 39,35 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а $\Delta S_{(V_{Zn})_4^x} = -294,7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Результаты расчета термодинамических параметров образования различных типов дефектов в фазах ZnSe, ZnTe и CdTe со структурой сфалерита сведены в таблицу 5.2.

Таблица 5.2 – Термодинамические параметры реакций образования различных дефектов в сфалеритных модификациях ZnSe, ZnTe, CdTe.

Фаза	Термодинамический параметр	Тип дефекта					
		$(V_{Me})''$	$(V_{Me})'$	$(V_{Me})_1^x$	$(V_{Me})_2^x$	$(V_{Me})_4^x$	$(V_{Me})_8^x$
<i>s</i> -ZnSe (963-1173 К)	ΔH_1 Дж·моль ⁻¹				-115560	-173760	-202860
	ΔS_1 Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹				-295,15	-561,19	-694,22
<i>s</i> -ZnTe (750-1363 К)	ΔH_1 Дж·моль ⁻¹	48421				36500	
	ΔS_1 Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	-55,16				-298,3	
<i>s</i> -CdTe (698-1207 К)	ΔH_1 Дж·моль ⁻¹		6700			-120900	
	ΔS_1 Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		-95,9			-114,8	

Анализ полученных данных показывает, что для всех фаз увеличение степени ассоциирования дефекта приводит к возрастанию экзотермического характера реакции дефектообразования. Причем, если ионизированные дефекты в *s*-ZnTe и *s*-CdTe образуются по эндотермической реакции, то переход к нейтральным ассоциированным дефектам вида $(V_{Me})_4^x$ приводит, либо к смене знака реакции дефектообразования (*s*-CdTe), либо к уменьшению энтальпии реакции образования ассоциированных дефектов (*s*-ZnTe). При этом можно говорить, что оценочные значения энтальпий образования учетверенных вакансий $(V_{Me})_4^x$ для селенида цинка и теллурида кадмия близки по величине. Эта близость указывает на то, что тенденция к

разупорядочению кристаллической решетки при повышении температуры и росту парциального давления пара халькогена в данных фазах носит одинаковый характер.

В уравнении (5.2) каждое слагаемое, начиная с четвертого, определяет концентрацию вакансионного дефекта i -ой степени ассоциации. Такие ассоциаты вакансий (кластеры) при приближении кристаллической фазы к максимальной температуре плавления приводят к полному разрушению кристалла и, в конечном итоге, к его плавлению. Данная гипотеза была впервые высказана Френкелем [111], и при изучении современных нестехиометрических фаз находит все большее экспериментальное подтверждение – для различных фаз исследователи фиксируют аномальное расширение области гомогенности непосредственно вблизи максимальной температуры плавления [108,112].

Полученные данные по фотолюминесценции кристаллов (раздел 3.2.3), позволили предположить механизм, по которому при наличии вакансионных дефектов в подрешетке цинка типа $(V_{Zn})_{2n}^{\times}$ в кристаллах содержащих избыточный селен происходит внедрение Cl в кристаллическую решетку по реакции (3.6). Хорошо известно, что соединения $A^{II}B^{VI}$ чрезвычайно легко легируются хлором при попадании в атмосферу паров хлора или хлористого водорода даже при комнатной температуре. Возможно, эта легкость связана именно с внедрением хлора по вакансионным дефектам. При этом полученные температурные и концентрационные зависимости образования ассоциированных вакансий позволяют легко объяснить тот факт, что при высокотемпературном синтезе люминофоров на основе соединений $A^{II}B^{VI}$ процесс внедрения легирующей примеси протекает гораздо эффективней при использовании жидкой фазы. В этой ситуации согласно предложенному механизму на границе области гомогенности концентрация ассоциированных вакансий будет максимальной, что способствует диффузии легирующих примесей внутрь кристаллической решетки.

6. ИТОГИ РАБОТЫ

1. Прямым физико-химическим методом изучена растворимость селена в нестехиометрическом s -ZnSe, со структурой сфалерита, в условиях $S_{s\text{-ZnSe}}V$ и $S_{s\text{-ZnSe}}L_{(Se)}V$ равновесий в интервале температур 850-1173 К и давлений пара селена $1 \times 10^4 - 5,01 \times 10^5$ Па. При этом линия солидус носит ретроградный характер как со стороны избытка Zn, так и Se. Установлено, что во всем исследованном интервале температур область гомогенности включает в себя стехиометрический состав: максимальная растворимость селена в ZnSe составляет $3,76 \times 10^{-4}$ моль изб. Se/моль ZnSe при 1173 К.
2. Предложен механизм дефектообразования в номинально чистых и легированных кристаллах s -ZnSe, согласно которому при растворении Se в s -ZnSe по экзотермической реакции образуются преимущественно электрически неактивные дефекты – $2n$ -кратно (n – целое число) ассоциированные вакансии в подрешетке цинка $(V_{Zn})_{2n}^{\times}$. Энтальпии и энтропии реакций дефектообразования ассоциированных дефектов вакансионного типа описываются простым выражением вида $E_n = E_{min} + \delta E \times \frac{n-1}{n}$, учитывающим энтальпию или энтропию образования минимального ассоциата (E_{min}) и приращение ($\delta E \times \frac{n-1}{n}$), определяемое размером ассоциата (n). При этом степень ассоциации вакансий растет с повышением температуры и увеличением парциального давления пара селена. Данный механизм может быть применим для описания процесса дефектообразования при растворении халькогена в халькогенидах кадмия и цинка.
3. Выполнен сравнительный анализ примесной чистоты и нестехиометрии моно- и поликристаллического ZnSe, синтезированного из расплава и паровой фазы в организациях Российской Федерации (ИХВВ РАН им. Г.Г.Девярых, НИИ «Материаловедения»), и установлены за-

кономерности образования дефектов нестехиометрии в зависимости от способа получения селенида цинка.

4. Экспериментально установлено, что полоса фотолюминесценции 2,10 эВ (590 нм) связана с наличием вакансионных дефектов в подрешетке цинка, которые могут формироваться, как за счет растворения сверхстехиометрического селена, так и в результате легирования кристаллов примесью хлора.
5. Экспериментально показано, что методом вакуумного термического испарения возможно осаждение однофазных пленок нелегированного селенида цинка толщиной 90-230 нм на неподогреваемую стеклянную подложку, с прозрачностью свыше 80 % в видимом диапазоне спектра, пригодные для создания *p-n* перехода за счет регулирования отклонения от стехиометрии.

7. ЛИТЕРАТУРА

1. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
2. Ковтуненко П. В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высшая школа, 1998. 352 с.
3. Девярых Г. Г., Карпов Ю. А., Осипова Л. И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
4. Audet N., Cossette M. Synthesis of Ultra-High-Purity CdTe Ingots by the Traveling Heater Method // J. Electron. Mater. 2005. V. 34. N. 6. P. 683-686.
5. Kasap S., Capper P. (Edt.) Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. NewYork.: Springer Science+Business Media, 2007. P. 1406.
6. Sofiienko A., Degoda V., Ponce-Marquez D. M., Johansen G. A. Evaluation of monocrystalline ZnSe as a high-temperature radiation detector // 11th European Conference on Non-Destructive Testing (ECNDT 2014): proceedings /Czech Republic, Prague, October 6-10, 2014. [Электронный ресурс]: URL:http://www.ndt.net/events/ECNDT2014/app/content/Paper/625_Sofiienko_Rev1.pdf (дата обращения: 10.12.2015).
7. Gavrishchuk E. M., Ikonnikov V. B., Kuznetsov L. A., Mazavin S. M. Growth of structurally homogeneous CVD ZnSe plates // Inorganic Materials. 2010. V. 46. N. 3. P. 255-258.
8. Firsov K. N., Gavrishchuk E. M., Kazantsev S. Yu., et al. Spectral and temporal characteristics of a ZnSe:Fe²⁺ laser pumped by a non-chain HF(DF) laser at room temperature // Las. Phys. Lett. 2014. V. 11. N. 12. P. 125004.
9. Зорин А. В. Фазовые равновесия в системах Cd-Te, Zn-Se-Cr, Zn-Se-Co: дис. ... канд. хим. наук. М., 2003. 163 с.
10. Сысоев Л. А., Андреев В. М., Райскин Э. К., Иванова Г. М., Гурьев В. Р. Получение и свойства монокристаллов селенида цинка // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. - Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1968.- Т. 3. - С. 135-136.

11. Unuma H., Higuchi M., Yamakawa Y., Kodairi K., Okano Y., Hoshikawa K., Fukuda T., and Koyama T. Liquid encapsulated flux growth of ZnSe single crystals from Se solvent // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992. V. 31. Part 2. N. 4A. P. L383- L383.
12. Rubenstein M. Solution growth of some II–VI compounds using tin as a solvent // *J. Cryst. Growth.* 1968. V. 3-4. P. 309-312.
13. Kikuma I., Furukoshi M. Solution growth of ZnSe crystals using In-Zn solvents // *J. Cryst. Growth.* 1980. V. 50. P. 654-658.
14. Shiozava L. R., Jost J. M. Research on Improved II-IV crystals // 1971, Contr. 58 F33615-68-C-1601-P002. Project N 7885.
15. Оболончик В. А. Селениды. М.: Металлургия, 1972. 200 с.
16. Чижиков Л. М., Счастливым В. П. Селен и селениды / АН СССР, Ин-т металлургии им. А.А.Байкова. М.: Наука, 1964. 319 с.
17. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. М.: Металлургиздат, Т. 2. 1962. 657 с. Т. 1. 1962. 608 с.
18. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / сб. статей. - Пер. с англ. под ред. С. А. Медведева. М.: Мир, 1970. 624 с.
19. Кулаков М. П., Кулаковский В. Д., Савченко И. Б., Фадеев А. В. О фазовом переходе в кристаллах селенида цинка // *ФТТ.* 1976. Т. 18. С. 909-911.
20. Steinberger L. T. Polytypism in zinc sulphide // *Progr. Cryst. Growth and Charact.* 1983. V. 7. P. 7-54.
21. Scott S. D., Barnes H. L. Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1972. V. 36. P. 1275-1295.
22. Cote M., Zakharov O., Rubio A., Cohen M. L. Ab initio calculations of the pressure-induced structural phase transitions for four II-VI compounds // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 55, N. 19. P. 13025-13031.

23. Nelmes R. J., McMahon M. I., Wright N. G., and Allan D. R. Structural studies of II–VI semiconductors at high pressure // *J. Phys. Chem. Solids*. 1995. V. 56. 545-549.
24. Аветисов И. Х. Перспективы разработки методов определения отклонения от стехиометрии кристаллических фаз // *Изв. вузов. МЭТ*. 2008. № 3. С. 68-75.
25. Вишняков А. В., Гребенник А. В., Межуев О. М., Миронов И. А., Петровский Г. Т. Оптический метод определения отклонений от стехиометрии в оптических материалах на основе соединений A^2B^6 // *Оптический журнал*. 1994. № 4. С. 111-124.
26. Иванов Ю. М. Развитие статических методов измерения парциальных давлений пара над разлагающимися соединениями - М.: Металлы, 1996. №5. - С.15-20.
27. Smith F. T. J. Evidence for a native donor in ZnSe from high temperature electrical measurements // *Sol. St. Comm.* 1969. V. 7. Iss. 24. P. 1757–1761.
28. Wang J. F., Omino A., Isshiki M. Growth and conductive type control of ZnSe single crystals by vertical Bridgman method // *J. Cryst. Growth*. 2001. V. 229. P. 69–73.
29. Kim T. S., Shin Y. J., Jeong T. S., Choi C. T., Yu P. Y., Hong K. J. Growth of zinc selenide single crystal by the sublimation method // *J. Korean Phys. Soc.* 2001. V. 38. N. 1. P. 47-51.
30. Okada H., Kawanaka T. Study on the ZnSe phase diagram by differential thermal analysis // *J. Cryst. Growth*. 1996. V. 165. P. 31-36.
31. Rau H. Nonstoichiometry of ZnSe and CdSe // *J. Phys. Chem. Solids*. 1978. V. 39. P. 879-882.
32. Малафеев Ю. А., Миронов И. А. Область гомогенности селенида цинка со стороны избытка цинка // *Изв. АН СССР. Неорг. мат.* 1990. Т. 26. № 12. С. 2491-2494.

33. Максимов Д. Е., Рудневский Н. К., Рудневский А. Н., Шабанова Т. М. Спектральный анализ с применением разряда в полом катоде. Горький: ГГУ, 1983. 72 с.
34. Гребенник А. В. Оптико-тензиметрическое исследование нестехиометрии CdTe, ZnSe и ZnTe: дис. ... канд. хим. наук. М., 1994. 141 с.
35. Kareiva A., Kharif Ya. L., Avetisov I. Ch. Nonstoichiometry of zinc selenide // J. Solid State Chem. 1993. V. 102. N. 1. P. 1-3.
36. Chang C. C., Wei C. C., Su Y. K., Tzeng H. C. Growth and characterization of ZnSe single crystals by closed tube method // J. Cryst. Growth. 1987. V. 84. P. 11–20.
37. Springer Materials [Электронный ресурс]: DOI: 10.1007/10757405_62., DOI: 10.1007/b47752, DOI: 10.1007/b60148. Data source - The Landolt-Börnstein Database.
38. Nasar, A., Shamsuddin, M.: Thermodynamic Properties of Zinc Selenide // Z. Metallkd. 1990. V. 81. P. 244.
39. Standard thermodynamic properties of chemical substances 2000 by CRC PRESS LLC [Электронный ресурс]: URL: www.update.uu.se/~jolkkonen/pdf/CRC_TD.pdf (дата обращения: 23.12.2015).
40. Sharma R. C., Chang Y. A. Thermodynamic analysis and phase equilibria calculation for Zn–Te, Zn–Se and Zn–S System // J. Cryst. Growth. 1988. V. 88. P. 193–204.
41. Химическая информационная сеть [Электронный ресурс]: URL: www.chem.msu.su (дата обращения: 15.08.2015).
42. Yim W. M. Solid solutions in the pseudobinary (III-V)-(II-VI) systems and their optical energy gaps // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 2617.
43. Sato K., Seki Y., Matsuda Y., Oda O. Recent developments in II-VI substrates // J. Cryst. Growth. 1999. V. 197. P. 413-422.

44. Fischer A. G. Techniques for melt-growth of luminescent semiconductor crystals under pressure // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. P. 41.
45. Cryst. Growth / editor Pamplin B. R. N. Y.: Pergamon press , 1975. P. 672.
46. Nishizawa J., Itoh K., Okuno Y. and Sakurai F. Blue light emission from ZnSe p-n junctions // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 2210.
47. Nishizawa J., Suzuki R. and Okuno Y. *p*-type conduction in ZnSe grown by temperature difference method under controlled vapor pressure // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. P. 2256.
48. Nishizawa J., Okuno Y. Suto K., in JARECT V. 19, Semiconductor Technologies / editor J. Nishizawa. North-Holland: OHMSHA, 1986. P. 17-80.
49. Kikuma I., Kikuchi A., Yageta M., Sekine M. and Furukoshi M. Growth of ZnSe crystals from the melt under Zn partial pressure // J. Cryst. Growth. 1989. V. 98. P. 302-308.
50. Rudolph P., Umetsu K., Koh H.J., Fukuda T. Growth of twin reduced ZnSe bulk crystals from the melt // J. Cryst. Growth. 1994. V. 143. P. 359.
51. Okada H., Kawanaka T., Ohmoto S. Melt growth of ZnSe single crystals with B₂O₃ encapsulant: The role of solid-solid phase transformation on macro defect generation in ZnSe crystals // J Cryst. Growth. 1997. V. 172: P. 361–369.
52. Rudolph P., Umetsu K., Koh H. J., Schäfer N., Fukuda T. The state of the art of ZnSe melt growth and new steps towards twin-free bulk crystals // Mat. Chem. Phys. 1995. V. 42. P. 237–241.
53. Nitsche R., Bölsterli H. U., Lichtensteiger M. Crystal growth by chemical transport reactions-I. Binary, ternary and mixed-crystal chalcogenides // J Phys. Chem. Solids. 1961. V. 21. P. 199–205.
54. Hartmann H. Studies on the vapour growth of ZnS, ZnSe and ZnTe single crystals // J. Cryst. Growth. 1977. V. 42. P. 144.
55. Triboulet R., Rabago F., Legros R., Lozykowski H., Didier G. Low-

- temperature growth of ZnSe crystals // *J Cryst. Growth*. 1982. V. 59. P. 172–177.
56. Matsumoto K., Shimaoka G. Crystal growth of ZnS and ZnSe by chemical transport using NH₄Cl as a transport agent // *J Cryst. Growth*. 1986. V. 79. P. 723–728.
 57. Böttcher K., Hartmann H. Zinc selenide single crystal growth by chemical transport reactions // *J Crystal Growth*. 1995. V. 146. P. 53–58.
 58. Fujiwara S., Matsumoto K., Shirakawa T. In situ transport rate monitor during ZnSe crystal growth by PVT // *J Cryst. Growth*. 1996. V. 165. P. 169–171.
 59. Muranoi T., Shiohara T., Sotokawa A., Yoshida H., Isobe S., Kanbe N. Gas effect on transport rates of ZnSe in closed ampoules // *J Cryst. Growth*. 1995. V. 146. P. 49–52.
 60. Kiyosawa T., Igaki K., Ohashi N. Vapor phase crystal growth of zinc selenide under controlled partial pressure and its crystal structure // *Trans. Jap. Inst. Metals*. 1972. V. 13. P. 248–254.
 61. Blanconnier P., Henoc P. Croissance epitaxiale des composés II-VI en phase vapeur // *J Cryst. Growth*. 1972. V. 17. P. 218–221.
 62. Papadopoulou A. C., Jean-Louis A. M., Charil J. Properties of homogeneously doped ZnSe single crystals obtained by a new growth method // *J Cryst. Growth*. 1978. V. 44. P. 587–592.
 63. Markov E. V., Davydov A. A. Growing oriented single crystals of CdS from the vapor phase // *Neorg. Mater.* 1975. V. 11. P. 1755–1758.
 64. Korostelin Yu. V., Kozlovsky V. I., Nasibov A. S., Shapkin P. V. Vapor growth and characterization of bulk ZnSe single crystals // *J Cryst. Growth*. 1996. V. 161. P. 51–59.
 65. Korostelin Yu. V., Kozlovsky V. I., Nasibov A. S., Shapkin P. V., Lee S. K., Park S. S., Han J. Y., Lee S. H. Seeded vapor-phase free growth of ZnSe single crystals in the <100> direction // *J Cryst. Growth* 1998. V.

- 184/185. P. 1010–1014.
66. Vladyko M. N., Dernovskii V. I., and Tatarchenko V. A. Polycrystalline Zinc Selenide // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1986. V. 22. N. 2. P. 208–210.
 67. Hartman H., Hildisch L., Krause E., and Mohling W. Morphological Stability and Crystal Structure of CVD Grown Zinc Selenide // *J. Mater. Sci.* 1991. V. 26. P. 4917–4923.
 68. Lewis K. L., Hill J. The effect of impurities on the optical properties of CVD ZnSe and ZnS. – Proc. VI Int. Conf. on CVD. Los Angeles (Calif.), 1979, p. 629.
 69. Blanconnier P., Hergel I. F., Jean-Louis A. M., and Sermage B. High Purity Zinc Selenide Obtained by Metalorganic Chemical Vapor Epitaxy // *J. Appl. Phys.* 1981. V. 52. N. 11. P. 6895–6900.
 70. Kamata A., Uemoto T., Okajima M., Hirahara K., Kawachi M. and Beppu T. Superiority of group VII elements over group III elements as donor dopants in MOCVD ZnSe // *J Cryst. Growth.* 1988. V. 86. P. 285–289.
 71. Manasevit H. M., Simpson W. I. The use of metal – organic in the preparation of semiconductor materials // *J. Electrochem. Soc.* 1971. V. 118. N. 4. P. 644.
 72. Жук Б. В., Хамылов В. Н., Каверин Б. С., Домрачев Г. А. Кристаллизация селенида цинка при реакции цинкорганического соединения и селеноводорода // *Поверхность (физ,хим,мех).* 1982. № 7. С. 112.
 73. Гаврищук Е. М. Поликристаллический селенид цинка для инфракрасной оптики // *Неорг. материалы.* 2003. Т. 39. № 9. С. 1031–1049.
 74. Devyatykh G. G., Gavrishchuk E. M., Korshunov I. A., et al. Properties of isostatically pressed highpurity polycrystalline zinc selenide // *Vysokochist. Veshchestva.* 1993. N. 2. P. 34.
 75. Karaksina E. V., Ikonnikov V. B. and Gavrishchuk E. M. Recrystallization behavior of ZnS during hot isostatic pressing // *Inorg. Mater.* 2007. V. 43.

- N. 5. P. 452-454.
76. Gavrishchuk E. M., Ikonnikov V. B. and Savin D. V. Recrystallization behavior of zinc chalcogenides during hot isostatic pressing // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. N. 3. P. 222 – 227.
 77. Triboulet R., Siffert P. CdTe and related compounds physics, defects, hetero and nanostructures, *Crystal Growth Surfaces and Applications*. Oxford: Elsevier, 2010. P. 550.
 78. Röppischer H., Jacobs J., Novikov B. V. The influence of Zn and Se heat treatment on the exciton spectra of ZnSe single crystals // *Phys. Stat. Sol. (c)*. 1975. V. 27. P. 123–127.
 79. Леонович Б. Н. Разработка физико – химических основ технологий получения монокристаллов и поликристаллических пленок широкозонных полупроводниковых соединений группы A^2B^6 с управлением свойствами: дис. ... доктора. физико – мат. наук. М., 2010, 460 с.
 80. Гурецкая З. И. Технология материалов и изделий электронной техники. Технология люминофоров и люминесцентных экранов: учеб. пособие. М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2004. 206 с.
 81. Saxena A., Yang S., Philipose U., Ruda H. E. Excitonic and pair-related photoluminescence in ZnSe nanowires // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. P. 053109 (1–7).
 82. Neumark G.P., Herko S.P. Li-doped ZnSe and problems of p-type conduction // *J. of Crystal Growth*. 1982. V. 59. N 2. P. 189-195.
 83. Оптические свойства полупроводников / В. И. Гавриленко [и др.]. Киев: Наук. думка, 1987. 604 с.
 84. Казанкин О. Н., Марковский Л. Я., Миронов И. А., Пекерман Ф. М., Петошина Л. Н. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. 192 с.
 85. Thomas A. E., Russell G. J., and Wood J. Self-activated emission in ZnS and ZnSe // *J. Phys.* 1984. V. 17. N. 34. P. 6219.
 86. Ohkawa K., Ueno A. and Mitsuyu T. Molecular-beam epitaxial growth of p-

- and n-type ZnSe homoepitaxial layers // *J. Cryst. Growth*. 1992. V. 117. P. 375–384.
87. Taguchi T., Kusao T. and Hiraki A. Growth of high-purity ZnSe by sublimation THM and the characteristics of the Y and Z deep-level emission lines // *J. Cryst. Growth*. 1985. V. 72. P. 46-50.
 88. Shahzad K., Petruzzello J., Olego D. J., Cammack D. A. and Gaines J. M. Correlation between radiative transitions and structural defects in zinc selenide epitaxial layers // *Appl. Phys. Letters*. 1990. V. 57. P. 2452.
 89. Wang S. Z., Yoon S. F., He L., Shen X. C. Physical mechanisms of photoluminescence of chlorine-doped ZnSe epilayers grown by molecular beam epitaxy // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. N. 5. P. 2314-2320.
 90. Yoneta M., Nanami K., Uechi H., Ohishi M., Saito H., Yoshino K. Epitaxial growth and characterization of Cl-doped ZnSe layer by MBE // *J. Cryst. Growth*. 2002. V. 237-239. P. 1545 - 1549.
 91. Li Huan-Yong, Jie Wan-Qi, Zhang Shi-An, Sun Zhen-Rong and Xu Ke-Wei. The photoluminescence of ZnSe bulk single crystals excited by femtosecond pulse // *Chin. Phys. Soc.* 2006. V. 15. N. 10. P. 2407-2414.
 92. Poykko S., Puska M. J. and Nieminen R. M. Chlorine-impurity-related defects in ZnSe // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 57. P. 12164 – 1268.
 93. Huang S. M., Nozue Y., and Igaki K. Bound-Exciton Luminescence of Cu-Doped ZnSe // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1983. V. 22. L420.
 94. Garcia J. A., Remon A., Zubiaga A., Munoz-Sanjose V., Martinez-Tomas C. Photoluminescence study of ZnSe single crystals obtained by solid phase recrystallization under different pressure conditions. Effects of thermal treatment // *Phys. Stat. Sol. (a)* 2002. V. 194. P. 338-348.
 95. Hishida Y., Toda T., Yoshie T., Yagi K., Yamaguchi T., and Niina T. Suppression of Cu diffusion from a bulk ZnSe substrate to a homoepitaxial layer by Se-beam irradiation as a pregrowth treatment // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64. P. 3419.

96. Морозова Н. К., Каретников И. А., Блинов В. В., Гаврищук Е. М. Исследование центров люминесценции, связанных присутствием меди и кислорода в ZnSe // Физ. и Тех. Полупроводников. 2001. Т. 35. Вып. 1. С. 25–33.
97. Bhargava R. N. The role of impurities in refined ZnSe and other II-VI semiconductors // J. Cryst. Growth. 1982. V.59. P. 15-26.
98. Schmidt T., Lischka K., Zulehner W. Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 8989–8994.
99. Taguchi T., Shirafuji J., Inuishi Y. Excitonic emission in cadmium telluride // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V. 68. P. 727–738.
100. Bimberg D., Sondergeld M., Grobe E. Thermal dissociation of exciton bound to neutral acceptors in High-Purity GaAs // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 3451–3455.
101. Зломанов В. П., Новоселова А. В. Р-Т-х диаграммы состояния систем металл – халькоген. М.: Наука, 1987. 208 с.
102. Герасимов Я.И., Крестовников А.И., Шахов А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии: Т. 1-7 М.: Metallurgizdat, 1960-1976.
103. Термодинамика оксидов / Куликов И. С. Справ. изд., М.: Металлургия, 1986. 344 с.
104. Хариф Я. Л. Методы исследования отклонений от стехиометрии в химических соединениях: учеб. пособие. М: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1988. 64 с.
105. Goldfinger R., Jehoume M. Mass spectrometric and Knudsen-Cell vaporization Studies of group 2B-6B compounds // Trans. Faraday Soc. 1963. V.59. N. 12. P. 2851-2867.
106. Flogel P. Zur Kristallzüchtung von Cadmiumsulfid und anderen II-IV-Verbindungen. III. Zum Gleichgewicht zwischen Selen und Wasserstoff

- bei 1000°C // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1969. V. 370. Iss. 1-2. P. 16–30.
107. Хариф Я. Л., Струнилина Т.А., Ковтуненко П.В. Нестехиометрия теллурида кадмия, насыщенного кадмием // *Известия АН СССР, сер. Неорганич. матер.* 1989. № 4. С. 571-577.
108. Новоселова А. и др. Термодинамика и материаловедение полупроводников / под ред. В. М. Глазова. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
109. Rudolph P., Schtifer N., Fukuda T., Crystal growth of ZnSe from the melt // *Mater. Sci. Eng.* 1995. V. 15. P. 85–133.
110. Avetissov I. Ch., Mozhevitina E. N., Khomyakov A. V., Avetisov R. I., Davydov A. A., Chegnov V. P., Chegnova O. I., Zhavoronkov N. V. Homogeneity limits and nonstoichiometry of vapor grown ZnTe and CdTe crystals // *CrystEngComm.* 2015. V. 17. P. 561 – 568.
111. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
112. Avetissov I., Mozhevitina E., Khomyakov A., and Avetisov R. Nonstoichiometry of A^{II}B^{VI} semiconductors // *Cryst. Res. Technol.* 2015. V. 50. N. 1. P. 115-123.
113. Medvedev S. A. and Klevkov Yu. V. // Brevet (France). 24.11. 2000. N. 2782932.
114. Способ получения поликристаллического селенида цинка: пат. 2046843 Рос. Федерация. № 5057463/26; заявл. 31.07.1992; опубл. 27.10.1995. 2 с.
115. Tomashyk V. M, Kravtsova A. S., Tomashyk Z. F., Stratiychuk I. B., Galkin S. M. Optimization of conditions for treatment of ZnSe crystal surfaces by chemical etching // *SPQEO.* 2013. V. 16. N. 2. P. 140-145.
116. Triboulet R. Solid state recrystallization: a promising technique for the growth of semiconductor materials // *Cryst. Res. Technol.* 2003. V. 38. Iss. 3–5. P. 215–224.
117. Triboulet R., Ndap J. O., Tromson-Carli A., Lemasson P., Morhain C., Neu

- G. Growth by solid phase recrystallization and assessment of large ZnSe crystals of high purity and structural perfection // *J. Cryst. Growth*. 1996. V. 159. P. 156-160.
118. Clerc J. P., Giraud G., Laugier J. M., Luck J. M. The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models // *Adv. Phys.* 1990. V. 39. P. 191–309.
119. Meyer B. K., Stadler W. Native defect identification in II–VI materials // *J. Cryst. Growth*. 1996. V. 161. P. 119–127.
120. Haase M. A., Qiu J., DePuydt J. M., Cheng H. Blue-green laser diodes // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 59. P. 1272–1274.
121. Park R. M. P-type doping of wide-bandgap II-VI Semiconductors: reference to ZnSe:N // *LEOS 1993 Summer Top. Meet. Dig. Opt. Microw. Interact. Semicond. Lasers/Impact Fiber Nonlinearities Light. Syst. Optoelectron. Integr. Packag.* (1993). doi:10.1109/LEOSST.1993.696820.
122. Курбакова Н. К. Взаимосвязь между условиями синтеза, нестехиометрией и свойствами полупроводникового теллурида кадмия: дис. ... канд. хим. наук. М., 1992. 145 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Результаты определения примесного состава препарата CVD-ZnSe,
полученного в ИХВВ РАН им. Г. Г. Девярых, г. Нижний Новгород в 2015
году методом МС – ИСП

мас.%		мас.%		мас.%	
Li	< 5,09E-05	Nb	1,55E-05	Ho	8,43E-09
Be	< 2,23E-09	Mo	< 1,20E-04	Er	1,21E-08
B	< 6,00E-04	Ru	< 2,23E-09	Tm	1,22E-07
Na	3,48E-05	Rh	< 2,23E-09	Yb	< 2,23E-09
Mg	2,93E-04	Pd	< 2,23E-09	Lu	3,93E-09
Al	2,83E-05	Ag	2,28E-06	Hf	< 5,80E-08
Si	< 1,08E-04	Cd	7,90E-05	Ta	4,29E-09
K	< 3,65E-04	In	3,85E-06	W	< 1,44E-06
Ca	< 2,07E-05	Sn	< 3,30E-06	Re	< 2,23E-09
Sc	< 2,23E-09	Sb	< 4,28E-07	Os	< 2,23E-09
Ti	8,72E-06	Te	2,87E-06	Ir	< 2,18E-06
V	1,01E-07	Cs	< 1,61E-07	Pt	< 5,26E-07
Cr	< 2,73E-06	Ba	< 3,51E-06	Au	< 3,12E-08
Mn	< 5,05E-06	La	< 8,70E-08	Hg	< 8,34E-07
Fe	< 1,61E-05	Ce	1,12E-07	Tl	2,89E-08
Co	< 5,71E-07	Pr	< 1,12E-08	Pb	< 6,16E-07
Ni	< 3,66E-05	Nd	< 2,23E-09	Bi	< 5,00E-07
Cu	3,99E-04	Sm	3,32E-07	Th	< 2,23E-09
Rb	< 1,23E-06	Eu	2,52E-07	U	< 2,23E-09
Sr	< 2,23E-09	Gd	< 2,83E-07		
Y	1,98E-07	Tb	2,48E-08		
Zr	< 2,23E-09	Dy	3,02E-08		
					99,99901

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Результаты определения методами МС–ИСП примесного состава различных кристаллических препаратов

ZnSe, изготовленных в организациях Российской Федерации

	ИХВВ РАН им. Г. Г. Девярых			ЗАО НИИ «Материаловедения»			НИТУ «МИСиС»	
	CVD-ZnSe (А)	CVD-ZnSe (Б)	ZnSe-HP ¹	ZnSe-HP ¹ после рекри- сталлизации	ZnSe-HP ²	ZnSe-ДМ 1	ZnSe-ДМ 2	Пересублими- рованный ZnSe
	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %
Li	5,69E-05	4,59E-05	1,23E-04	7,38E-05	4,55E-05	7,29E-05	8,87E-05	0,00E+00
Be	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
B	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Na	0,00E+00	3,61E-04	1,32E-04	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Mg	7,63E-05	0,00E+00	2,75E-05	7,92E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,54E-04	0,00E+00
Al	2,48E-04	5,35E-04	5,84E-03	6,88E-04	5,29E-04	2,55E-04	2,58E-04	5,59E-04
Si	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
K	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Ca	0,00E+00	0,00E+00	3,29E-03	0,00E+00	1,95E-03	4,69E-04	1,94E-03	0,00E+00
Sc	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Ti	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
V	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Cr	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Mn	4,30E-06	1,39E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,83E-05	8,74E-06	4,27E-06	1,20E-05
Fe	3,49E-06	0,00E+00	1,46E-04	3,44E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,56E-05
Co	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,85E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Ni	4,83E-06	3,37E-06	3,16E-05	9,96E-06	0,00E+00	1,98E-05	0,00E+00	2,78E-05
Cu	7,33E-04	7,16E-04	6,83E-04	7,12E-04	5,96E-04	6,97E-04	7,65E-04	6,38E-04
Ga	1,08E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,45E-05	1,11E-05	0,00E+00	7,57E-06
Ge	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

	ИХВВ РАН им. Г. Г. Девярых			ЗАО НИИ «Материаловедения»			НИТУ «МИСиС»	
	CVD-ZnSe (А)	CVD-ZnSe (Б)	ZnSe-HP ¹	ZnSe-HP ¹ после рекри- сталлизации	ZnSe-HP ²	ZnSe-ДМ 1	ZnSe-ДМ 2	Пересублими- рованный ZnSe
	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %	масс. %
As	1,70E-05	1,83E-05	2,45E-05	0,00E+00	1,81E-05	1,74E-05	0,00E+00	1,19E-05
Rb	4,86E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,80E-06
Sr	4,47E-05	1,44E-05	2,58E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,39E-05	1,02E-05
Y	4,53E-06	2,44E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,32E-06	0,00E+00	0,00E+00
Zr	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Nb	2,90E-05	2,29E-05	1,39E-05	1,81E-05	1,85E-05	2,18E-05	3,22E-05	1,88E-05
Ru	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Rh	1,79E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,63E-06
Pd	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Ag	1,47E-06	0,00E+00	2,11E-06	1,64E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Cd	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
In	7,42E-06	2,66E-06	3,56E-06	6,42E-06	1,32E-06	0,00E+00	2,57E-06	2,75E-06
Sn	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Sb	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Te	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
I	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Cs	1,23E-06	0,00E+00	5,33E-06	0,00E+00	5,26E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Ba	5,84E-04	1,42E-03	3,39E-03	8,32E-04	1,93E-03	1,37E-03	8,90E-04	7,28E-04
La	2,83E-06	6,10E-06	1,80E-05	0,00E+00	0,00E+00	4,65E-06	9,42E-06	2,85E-06
Ce	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Pr	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Nd	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Sm	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Eu	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Gd	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Tb	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,06E-07	0,00E+00	0,00E+00	5,06E-07	0,00E+00

	ИХВВ РАН им. Г. Г.			ЗАО НИИ «Материаловедения»			НИТУ «МИСиС»	
	Девярых			ZnSe-HP ¹ после рекри- сталлизации	ZnSe-HP ²	ZnSe-ДМ 1	ZnSe-ДМ 2	Пересублими- рованный ZnSe
	CVD-ZnSe (А)	CVD-ZnSe (Б)	ZnSe-HP ¹					
	масс. %	масс. %	масс. %					
Dy	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Ho	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,58E-07	0,00E+00
Er	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Tm	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Yb	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Lu	0,00E+00	2,47E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,35E-07	0,00E+00	0,00E+00
Hf	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Ta	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
W	9,40E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,08E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,84E-06
Re	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Os	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Ir	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Pt	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,23E-06	0,00E+00	0,00E+00
Au	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Hg	2,94E-05	2,48E-05	5,32E-05	3,22E-05	4,95E-05	7,94E-06	3,84E-05	4,07E-06
Tl	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Pb	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Bi	9,66E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,03E-06
Th	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
U	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	99,9981	99,9968	99,9862	99,9975	99,9948	99,9970	99,9958	99,99793

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Концентрации примесей в исходном препарате и различных частях кристалла, выращенного из расплава под высоким давлением, измеренные методами МС – ИСП и ВИМС

	ZnSe_1	ZnSe_5	ZnSe_10	ZnSe_11	ZnSe_15	ZnSe_20	ZnSe_21	ZnSe_25	ZnSe_30	ZnSe_31	ZnSe_32	ZnSe_33
	мас. %											
H*	1,69E-06	1,71E-06	1,56E-06	2,36E-06	1,95E-06	1,17E-06	1,78E-06	2,33E-06	2,53E-06			1,03E-06
Li	0,00E+00	2,93E-06	2,59E-06	3,47E-07	0,00E+00	8,09E-07	0,00E+00	2,14E-06	2,60E-06	1,38E-06	0,00E+00	0,00E+00
Be	0,00E+00	4,50E-07	0,00E+00									
B	0,00E+00											
C*	2,99E-04	1,81E-04	1,75E-04	2,50E-04	1,60E-04	9,56E-05	2,39E-04	3,46E-04	3,35E-03			9,35E-05
N*	1,48E-05	1,16E-05	9,03E-06	1,18E-05	1,07E-05	4,73E-06	1,14E-05	1,32E-05	1,17E-04			7,83E-06
O*	3,31E-04	3,26E-04	2,46E-04	2,80E-04	3,18E-04	3,55E-04	3,75E-04	3,01E-04	2,25E-03			2,51E-04
F*	1,92E-05	1,50E-05	9,66E-06	1,67E-05	1,45E-05	4,78E-06	1,26E-05	1,43E-05	1,05E-04			5,49E-05
Na	1,81E-05	3,52E-06	6,01E-05	1,53E-05	1,24E-05	7,71E-05	1,70E-05	1,78E-05	5,72E-05	6,17E-05	6,04E-05	4,03E-05
Mg	0,00E+00	0,00E+00	2,52E-06	0,00E+00	4,94E-06	0,00E+00						
Al	1,52E-04	2,64E-04	6,38E-04	2,33E-04	3,06E-04	6,98E-04	2,93E-04	3,06E-04	6,63E-04	2,29E-03	3,85E-03	0,00E+00
Si	0,00E+00											
P*	4,52E-06	4,52E-06	2,98E-06	3,79E-06	4,52E-06	1,11E-06	3,34E-06	2,67E-06	3,25E-06			2,67E-06
S*	5,39E-05	4,90E-05	2,61E-05	4,14E-05	3,88E-05	1,28E-05	3,29E-05	2,03E-05	2,71E-05			2,83E-05
Cl*	7,47E-04	4,62E-04	3,84E-04	6,09E-04	4,46E-04	8,66E-04	4,42E-04	9,21E-04	6,96E-04			3,49E-04
K	0,00E+00											
Ca	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,97E-04	0,00E+00	0,00E+00	1,27E-04	1,28E-03	3,47E-04	0,00E+00
Sc	1,95E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,16E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,36E-07	3,59E-07	2,47E-07	7,94E-08
Ti	4,84E-05	0,00E+00										
V	2,93E-07	1,69E-07	1,92E-07	9,00E-08	0,00E+00	1,05E-07	4,70E-07	0,00E+00	8,11E-07	5,83E-06	2,10E-06	0,00E+00
Cr	6,42E-07	0,00E+00	1,90E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,46E-06	0,00E+00	0,00E+00	2,94E-06	2,23E-05	1,30E-05	0,00E+00
Mn	1,42E-06	5,49E-07	1,56E-07	0,00E+00	0,00E+00	6,83E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,73E-07	6,00E-07	0,00E+00

	ZnSe_1	ZnSe_5	ZnSe_10	ZnSe_11	ZnSe_15	ZnSe_20	ZnSe_21	ZnSe_25	ZnSe_30	ZnSe_31	ZnSe_32	ZnSe_33
	mac. %											
Fe	2,19E-05	0,00E+00	5,72E-06	6,00E-06	0,00E+00	1,58E-05	1,58E-05	2,40E-07	1,16E-05	5,25E-05	5,78E-05	0,00E+00
Co	1,26E-06	2,34E-07	0,00E+00									
Ni	1,84E-05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,07E-06	1,22E-06	3,33E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Cu	3,99E-04	3,79E-04	3,81E-04	3,80E-04	3,87E-04	3,58E-04	3,89E-04	3,77E-04	3,65E-04	3,54E-04	3,61E-04	3,42E-04
Ga	9,38E-05	1,38E-05	1,83E-05	1,58E-05	1,36E-05	3,24E-05	1,92E-05	7,77E-06	3,09E-05	1,70E-05	1,45E-05	8,74E-06
Ge	0,00E+00											
Br*	9,67E-05	1,06E-04	6,10E-05	7,67E-05	1,00E-04	3,75E-05	7,88E-05	3,89E-05	6,01E-05			3,61E-06
Rb	4,11E-07	0,00E+00	9,29E-07	7,60E-07	3,97E-07	8,88E-07	0,00E+00	1,01E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,92E-07
Sr	0,00E+00	2,23E-06	1,27E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	9,30E-06	2,45E-06	7,14E-06	6,61E-05	1,79E-05	2,09E-06
Y	0,00E+00	0,00E+00	1,15E-06	6,35E-08	0,00E+00	1,41E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,53E-06	5,49E-06	1,74E-06	0,00E+00
Mo	5,34E-05	0,00E+00										
Ru	0,00E+00											
Rh	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,44E-08	0,00E+00	7,78E-08	2,90E-08	1,37E-07	0,00E+00	2,21E-08	3,04E-08	0,00E+00
Pd	9,90E-08	0,00E+00										
Ag	1,05E-06	1,35E-07	6,93E-07	0,00E+00	4,14E-07	8,00E-07	4,24E-07	0,00E+00	1,08E-06	6,82E-07	7,90E-07	0,00E+00
Cd	1,15E-05	9,04E-07	5,02E-06	4,42E-06	2,69E-06	1,03E-05	2,88E-06	0,00E+00	9,96E-06	1,61E-05	9,87E-06	2,00E-06
In	0,00E+00											
Sn	0,00E+00											
Sb	0,00E+00	1,11E-07	0,00E+00	1,18E-07	0,00E+00	4,14E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,78E-07	0,00E+00	3,23E-07	0,00E+00
Te	5,60E-05	7,95E-05	2,12E-04	4,22E-05	9,10E-05	2,43E-04	4,32E-05	6,61E-05	2,08E-04	2,76E-03	3,33E-04	0,00E+00
Cs	3,43E-08	2,98E-08	3,39E-08	9,51E-08	3,31E-08	7,40E-08	4,14E-08	6,53E-08	9,53E-08	9,46E-08	4,34E-08	0,00E+00
Ba	9,71E-07	0,00E+00	4,62E-07	0,00E+00	0,00E+00	2,17E-06	9,40E-08	1,23E-06	5,58E-06	4,26E-05	8,83E-06	0,00E+00
La	1,66E-08	0,00E+00	1,74E-06	1,69E-07	3,21E-08	3,71E-06	2,01E-07	9,49E-08	3,74E-06	1,39E-05	3,68E-06	1,35E-08
Ce	0,00E+00	0,00E+00	2,88E-06	3,85E-07	1,64E-07	6,51E-06	6,70E-07	0,00E+00	7,87E-06	2,53E-05	6,89E-06	0,00E+00
Pr	2,13E-08	0,00E+00	1,68E-07	9,85E-09	1,03E-08	2,53E-07	2,57E-08	2,03E-08	4,89E-07	1,55E-06	3,37E-07	0,00E+00
Nd	0,00E+00	0,00E+00	6,71E-07	7,49E-08	0,00E+00	1,13E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,32E-06	3,63E-06	1,04E-06	0,00E+00
Sm	0,00E+00	0,00E+00	5,24E-08	0,00E+00	0,00E+00	2,89E-07	0,00E+00	0,00E+00	3,30E-07	6,83E-07	2,01E-07	0,00E+00
Eu	0,00E+00	3,20E-08	0,00E+00	2,16E-07	2,13E-08	0,00E+00						

	ZnSe_1	ZnSe_5	ZnSe_10	ZnSe_11	ZnSe_15	ZnSe_20	ZnSe_21	ZnSe_25	ZnSe_30	ZnSe_31	ZnSe_32	ZnSe_33
	mac. %											
Gd	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,64E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,22E-06	0,00E+00	0,00E+00
Tb	3,67E-07	2,83E-08	1,70E-06	1,28E-07	3,94E-08	3,90E-06	1,28E-07	0,00E+00	4,31E-06	1,33E-05	3,83E-06	1,32E-08
Dy	0,00E+00	0,00E+00	8,79E-08	0,00E+00	0,00E+00	9,87E-08	0,00E+00	0,00E+00	1,92E-07	7,00E-07	1,45E-07	2,75E-08
Ho	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,53E-08	1,01E-08	0,00E+00	8,17E-08	1,47E-07	5,31E-08	0,00E+00
Er	0,00E+00	0,00E+00	4,76E-08	0,00E+00	0,00E+00	1,90E-07	0,00E+00	0,00E+00	2,35E-07	3,56E-07	1,78E-07	0,00E+00
Tm	0,00E+00	0,00E+00	7,79E-09	7,29E-09	7,62E-09	5,11E-08	0,00E+00	0,00E+00	4,38E-08	3,63E-08	2,99E-08	0,00E+00
Yb	0,00E+00	2,24E-07	3,02E-08	0,00E+00								
Lu	7,87E-09	6,84E-09	1,56E-08	0,00E+00	0,00E+00	2,55E-08	9,51E-09	0,00E+00	7,66E-08	1,23E-07	3,99E-08	6,40E-09
Hf	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,59E-07	8,23E-08	0,00E+00	2,46E-07	7,10E-07	1,44E-07	0,00E+00
Ta	0,00E+00	0,00E+00	8,48E-09	1,59E-08	0,00E+00	9,27E-09	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	7,90E-09	0,00E+00	0,00E+00
W	0,00E+00											
Re	0,00E+00											
Os	0,00E+00											
Ir	0,00E+00											
Pt	1,68E-06	7,32E-07	4,70E-07	2,64E-07	1,03E-07	1,54E-07	1,33E-07	2,09E-07	2,48E-07	3,94E-07	3,71E-07	2,98E-08
Au	0,00E+00	5,35E-08	0,00E+00									
Hg	1,91E-05	3,56E-06	2,84E-06	5,69E-07	1,58E-06	8,85E-07	7,43E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,04E-07	0,00E+00
Tl	0,00E+00											
Pb	5,20E-07	0,00E+00	5,90E-08	2,74E-07	1,91E-07	6,45E-07	4,81E-08	3,79E-08	3,88E-07	5,31E-07	1,13E-06	0,00E+00
Bi	0,00E+00											
Th	0,00E+00	0,00E+00	4,96E-07	4,65E-08	1,32E-08	9,32E-07	6,07E-08	6,09E-08	1,40E-06	3,62E-06	1,01E-06	0,00E+00
U	0,00E+00	0,00E+00	8,47E-08	7,94E-09	0,00E+00	2,50E-07	5,18E-09	8,17E-09	2,27E-07	8,41E-07	2,50E-07	0,00E+00
МС_ИСП	99,9991	99,9992	99,9987	99,9993	99,9992	99,9983	99,9992	99,9992	99,9985	99,9930	99,9949	99,9996
ВИМС	99,9950	99,9933	99,9965	99,9946	99,9934	99,9975	99,9953	99,9974	99,9961			99,9991

Примечание: Элементы, помеченные (*) определяли методом вторичной ионной масс-спектрометрии

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Результаты определения нестехиометрических компонентов в различных частях кристалла ZnSe, выращенного из расплава под давлением $P_{\text{Аг}}=100$ атм

№ образца	Участок слитка	m_{ZnSe} , Г	m_{Se} , МКГ	m_{Zn} , МКГ	X, моль изб. Se(-Zn)/моль ZnSe
1		0.8747	9.285±0.079	1.310±0.019	(16.09±0.12)·10 ⁻⁶
2		0.8465	0.845±0.056	2.480±0.087	-(4.64±0.10)·10 ⁻⁶
3		0.9014	13.177±0.223	0.185±0.011	(26.26±0.43)·10 ⁻⁶
4		0.7720	5.314±0.107	4.170±0.074	(6.60±0.42)·10 ⁻⁷
5	центральная часть слитка	0.8050	2.534±0.124	0.600±0.036	(4.11±0.18)·10 ⁻⁶
6		0.8012	10.121±0.417	2.663±0.136	(15.76±0.58)·10 ⁻⁶
7		0.8635	1.000±0.035	1.143±0.044	-(8.05±0.39)·10 ⁻⁷
8		0.8735	0.816±0.029	0.557±0.033	(3.01±0.22)·10 ⁻⁷
9		0.8332	0.308±0.015	0.166±0.026	-(1.11±0.03)·10 ⁻⁶
10		0.8168	0.089±0.046	0.338±0.040	-(7.13±0.06)·10 ⁻⁷
11		1.0559	0.406±0.049	0.050±0.018	(5.99±0.46)·10 ⁻⁷
12		0.9210	5.719±0.257	2.756±0.128	(4.75±0.20)·10 ⁻⁶
13		0.9578	2.510±0.067	0.474±0.018	(3.70±0.09)·10 ⁻⁶
14	3-5 мм от боковой поверхности слитка	0.9754	0.214±0.010	0.062±0.010	-(5.40±0.04)·10 ⁻⁷
15		0.9560	11.386±0.442	1.146±0.063	(19.12±0.70)·10 ⁻⁶
16		0.9123	2.778±0.056	0.248±0.019	(4.97±0.06)·10 ⁻⁶
17		0.9605	0.052±0.027	0.342±0.025	-(8.87±0.06)·10 ⁻⁷
18		1.0209	0.720±0.039	0.489±0.025	(2.33±0.15)·10 ⁻⁷
19		0.9913	0.031±0.019	0.590±0.029	-(1.26±0.03)·10 ⁻⁷
20		1.0607	12.696±0.558	0.135±0.031	(21.60±0.90)·10 ⁻⁶
21		0.8360	0.641±0.010	0.477±0.009	(1.42±0.00)·10 ⁻⁷
22		0.7105	9.292±0.202	0.984±0.033	(20.85±0.42)·10 ⁻⁶
23		0.9170	1.057±0.016	1.030±0.016	-(3.71±0.08)·10 ⁻⁷
24	боковая поверхность слитка	0.9209	6.574±0.124	0.569±0.019	(11.69±0.20)·10 ⁻⁶
25		0.8765	1.022±0.040	0.250±0.013	(1.50±0.05)·10 ⁻⁶
26		1.0015	4.865±0.136	2.707±0.098	(2.91±0.03)·10 ⁻⁶
27		0.8189	2.127±0.059	1.027±0.023	(1.98±0.07)·10 ⁻⁶
28		0.9517	0.090±0.039	0.744±0.058	-(1.90±0.06)·10 ⁻⁶
29		0.9108	0.230±0.021	4.754±0.162	-(11.98±0.35)·10 ⁻⁶
30		1.1239	1.936±0.054	1.132±0.031	-(9.26±0.28)·10 ⁻⁷
31	краевой верх слитка	0.6242	55.536±1.520	1.390±0.041	(15.80±0.43)·10 ⁻⁵
32	центральный верх слитка	0.9145	0.6795±0.034	1.394±0.038	-(2.01±0.02)·10 ⁻⁸
33	исходный материал	0.9190	0.048±0.025	0.048±0.025	-(4.01±0.11)·10 ⁻⁷